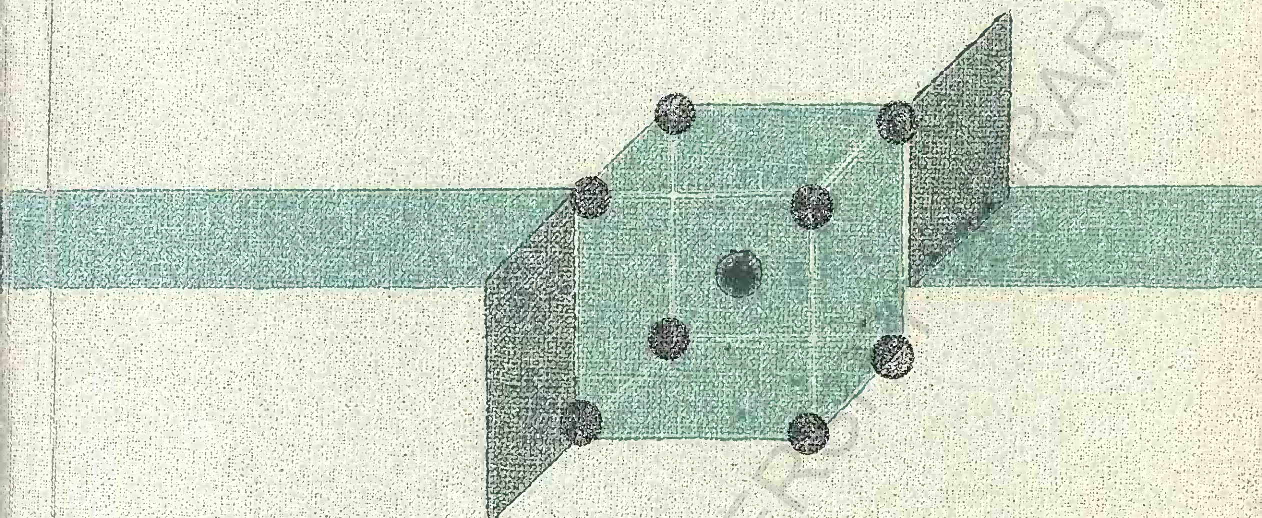


D. Negoiu * M. Negoiu

Structura combinaţiilor anorganice





Editura Tehnică
Bucureşti – 1987

Inorganic compounds structure

The principal purpose of this book is to outline some of the prominent concepts in the field of modern inorganic chemistry.

The choice of level was dictated by our desire to make the book suitable for self-study.

Quantum-mechanical calculations and symmetry concepts are of increasing importance in inorganic chemistry. Simple and approximate calculations can often be of great value in understanding many of the chemical phenomena and in suggesting new lines for research.

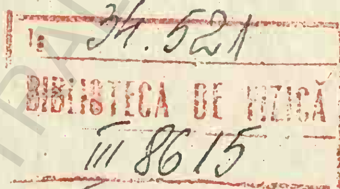
In the preliminary chapters (molecular symmetry, group theory, directed valence) the stereochemistry of inorganic molecules are explaining.

The objective of the second part is to present the background of simple molecular orbital theory to study the electronic structure of inorganic molecules and to understand various physical properties of these compounds, mainly the electronic spectra.

The third part provides the crystal structures of a number of classes of inorganic combinations (halides, oxides, sulphides, silicates, clusters, non-stoechiometric compounds, inclusion-compounds) and the last part deals with the relationship structure-properties (magnetic, electric, cleavage).

Obviously it was not possible to cover every aspect of this subject, we have attempted therefore to include some basic concepts of structural inorganic chemistry.

Readership: all categories of chemical scientists and students of this particular branch.



Redactor: ing. SAVIN FILOMENOS
Tehnoredactor: V. E. UNGUREANU
Coperta și supracoperta:
CONSTANTIN GULUȚĂ

Bun de tipar: 25. 05. 1987. Coli de tipar: 34,25.
C.Z.: 546.

Tiparul executat sub comanda nr. 66/1987,
la Întreprinderea Poligrafică „Crișana",
Oradea, str. Leontin Sălăjan nr. 105.
Republica Socialistă România



Prefață

Chimia anorganică s-a dezvoltat, în mod spectaculos în ultimul secol, atît prin descoperirea a noi clase de combinații, cît și prin studiul structurii combinațiilor anorganice și a corelației acesteia cu diferitele lor proprietăți. Eforturi mari s-au făcut pentru înțelegerea structurii și proprietăților combinațiilor anorganice pe baze teoretice, raționale.

Prezenta lucrare se înscrie ca o modestă încercare de a prezenta, sub o formă sistematizată, unele rezultate ale chimiei anorganice moderne.

Primele capitole se referă la fundamentarea teoretică a stereochimiei combinațiilor anorganice și a structurii lor electronice, folosind cele mai simple metode teoretice cunoscute. Capitolele următoare tratează principiile care stau la baza structurii cristalelor anorganice, precum și cîteva clase de combinații anorganice, din punct de vedere cristalochimic. Ultimele capitole se referă la studiul unor proprietăți ale cristalelor în corelație cu structura lor.

Conștienți de faptul că o astfel de problematică nu putea fi prezentată în mod exhaustiv într-un singur volum, s-au ales unele probleme mai caracteristice, care să permită cititorului un prim pas spre chimia anorganică modernă. În multe cazuri, diferitele probleme au fost prezentate cu toate detaliile necesare, spre beneficiul cititorului, dornic să înțeleagă, în mod logic, vastul material empiric al chimiei anorganice, departe de a fi profund cunoscut și complet exploatat de practică.

Autorii sînt recunoscători Editurii Tehnice care a îmbrățișat cu căldură apariția acestei lucrări.

Orice sugestie din partea cititorilor, referitoare la îmbunătățirea lucrării, va fi luată în considerare cu toată atenția.

AUTORII

Cuprins

1 Simetria moleculelor

Problemele valenței dirijate, ca și cele mai multe probleme de structură a moleculelor pot fi atacate fie prin *metoda perechilor de electroni localizați* (Heitler-London, fie prin *metoda orbitalelor moleculare* (Hund-Mulliken). Prima metodă a fost dezvoltată de Slater [1] și Pauling [2] și extinsă de Hultgren [3]. A doua a fost dezvoltată de Hund [4] și Mulliken [5]. Metodele au fost comparate de Van Vleck și Sherman [6]. Problema valenței dirijate a fost analizată pe baza teoriei grupurilor de către Kimball [7]. Un model calitativ privind simetria moleculelor a fost dezvoltat de Gillespie [8]. Utilizarea teoriei grupurilor a fost inițiată de Bethe [9].

Simetria este o proprietate a corpurilor în general, nu numai a moleculelor. Astfel, corpul uman este simetric. Un plan de simetrie îl divide în două părți. Printr-o reflexie partea dreaptă se suprapune peste cea stîngă.

Simetria unui corp este determinată de ansamblul deplasărilor care suprapun corpul peste el însuși.

Deplasările care suprapun un corp peste el însuși se numesc *transformări* sau *operații de simetrie*.

Proprietățile de simetrie ale unei molecule pot fi studiate pornind de la elementele de simetrie ale acesteia.

Elementele de simetrie ale moleculelor. Elementele de simetrie ale moleculelor sînt: centrul de inversie, axa de rotație, planul de reflexie și axa improprie de rotație.

Centrul de inversie. Un punct dintr-un corp, pentru care orice dreaptă care trece prin el taie corpul în puncte la distanțe egale de punctul respectiv, se numește *centru de inversie*.

Axă de rotație. Dacă prin rotirea unui corp în jurul unei drepte cu un unghi de $2\pi/n$ (n întreg) se obține o poziție care suprapune corpul peste el însuși, se spune că dreapta respectivă este o axă de rotație de ordinul n. Axa de rotație de ordinul n se notează simbolic cu C_n. Prin rotirea corpului cu un unghi de 2π, corpul se suprapune de n ori peste el însuși, dacă acesta posedă o axă de ordinul n.

Plan de reflexie. Dacă o moleculă posedă un plan de simetrie, reflexia sau oglindirea în acest plan suprapune corpul peste el însuși. Planul de reflexie se notează cu σ.

Axă improprie de rotație. O rotație improprie constă dintr-o rotație urmată de o reflexie într-un plan perpendicular pe axa de rotație. Se notează cu simbolul S_n, indicele n avînd aceeași semnificație ca și în cazul axelor obișnuite de rotație.

Un tetraedru înscris într-un cub (fig. 1.1) posedă o axă S_4 și nu are o axă C_4. Printr-o rotație $\hat{C}_4$ nu se obține o poziție a tetraedrului echivalentă cu cea inițială. Printr-o rotație $\hat{C}_4$ urmată de o reflexie într-un plan orizontal se obține o conformație a tetraedrului echivalentă cu cea inițială. În figură, σ_h reprezintă un plan perpendicular pe axa C_4 de rotație. Efectuarea operațiilor care furnizează axa improprie de rotație se prezintă în scris, astfel:

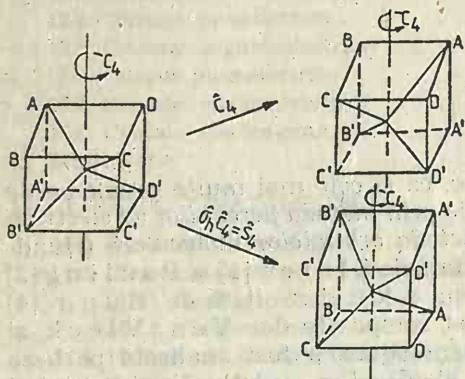


Fig. 1.1. Axă improprie de simetrie S_4.

$$\hat{\sigma}_h\hat{C}_4=\hat{S}_4$$

Dacă un corp are ca elemente de simetrie axa C_n și planul σ_h independente, evident el va avea și elementul S_n, dar acesta nu va fi de fapt un element nou de simetrie.

Axa S_2 este un caz particular important de axă de rotație cu reflexie deoarece transformarea $\hat{S}_2$ este tocmai inversiunea. Notînd-o pe aceasta cu i, se poate scrie:

$$\hat{i}=\hat{S}_2=\hat{C}_2\hat{\sigma}_h$$

Operații de simetrie. Elementele de simetrie se pun în evidență prin transformări sau operații de simetrie. Operațiile de simetrie se notează cu aceleași simboluri ca și elementele respective, cărora li se adaugă o căciulă.

Identitatea. Atunci cînd nu se schimbă poziția unei molecule, se efectuează o operație de simetrie numită *identitate*. Identitatea se notează cu simbolul $\hat{E}$.

Inversia. Dacă o moleculă își poate schimba coordonatele (x, y, z) ale fiecărui nucleu, relative la un punct, în coordonatele $(-x, -y, -z)$ și se obține o conformație echivalentă, atunci punctul respectiv se numește *centru de inversie*. Operația respectivă numită *inversie* se notează cu $\hat{i}$. Moleculele CO_2, SF_6, ionii complecși $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[PtCl_4]^{2-}$ au centre de inversie.

Rotația. Operația rotație cu un unghi de $360/n$ grade se notează cu $\hat{C}_n$. Rotația unui pătrat cu axele sale de rotație se observă în figura 1.2. Axele C_4 și C_2 sînt perpendiculare pe planul hîrtiei și trec prin centrul pătratului. Axele de rotație C_2' și C_2'' se găsesc în planul hîrtiei.

Axa cu ordinul cel mai mare, adică axa cu cel mai mare sufix se numește *axă principală*. Pentru un ion complex $[PtCl_4]^{2-}$ plan-pătrat, axa

principală C_4 este perpendiculară pe planul hîrtiei, dacă planul pătrat al ionului se găsește în planul hîrtiei. Operația de rotație se poate repeta. Se obține o altă poziție echivalentă. Această rotație dublă se notează $\hat{C}_4^2$. Aceeași conformație se obține printr-o rotație de 180° ($\hat{C}_2$). O rotație ulterioară duce la o conformație echivalentă, astfel încît $\hat{C}_4^3$ este de asemenea o operație de simetrie. A patra operație de rotație duce la poziția inițială. Cele patru operații succesive, de mai sus, se pot scrie:

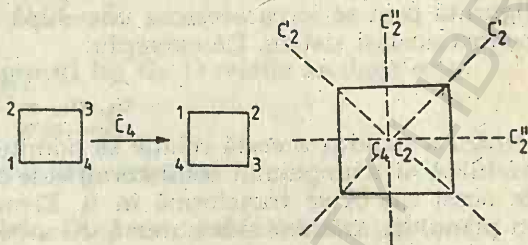


Fig. 1.2. Rotația unui pătrat. Axe de rotație în pătrat.

$$\hat{C}_4^1=\hat{C}_4^1,\ \hat{C}_4^2=\hat{C}_2\ \ \hat{C}_4^3=\hat{C}_4^3,\ \hat{C}_4^4=\hat{E}$$

Există deci două operații de rotație $\hat{C}_4$, una $\hat{C}_4^1$ și cealaltă $\hat{C}_4^3$, deoarece restul sînt egale cu alte operații. Axele de rotație, de tipul celor de mai sus, se numesc *axe proprii de rotație*.

Compunerea operațiilor de simetrie de mai sus arată că:

$$\hat{C}_n^n=E,\ \hat{\sigma}_h\hat{C}_n=\hat{S}_n,\ \hat{\sigma}_h\hat{\sigma}_h=\hat{E}\ \text{ etc.}$$

Moleculele care au o simetrie cilindrică, de exemplu N_2, CO etc., pot fi rotite de un unghi θ indefinit de mic, în jurul axei de legătură, de un număr infinit de ori în limitele $\theta\rightarrow(360/\infty)°$, obținîndu-se de fiecare dată o poziție identică cu cea inițială a moleculei. O astfel de operație se notează cu simbolul $\hat{C}_\infty$.

Dacă un corp are ca elemente de simetrie C_n și σ_h independente, evident el va avea și elementul S_n, dar acesta nu este de fapt un element nou de simetrie, cum s-a afirmat și mai sus.

Pentru ca o axă S_n să fie element nou de simetrie, este necesar ca n să fie par. Dacă n este impar $\hat{S}_n^n=\hat{\sigma}_h$ și rezultă:

$$\hat{\sigma}_h\hat{S}_n=\hat{\sigma}_h\hat{\sigma}_h C_n=\hat{C}_n$$

Această relație arată că pentru n impar σ_h cît și C_n sînt elemente independente de simetrie, deci S_n nu este un element nou de simetrie.

Compunerea operațiilor de simetrie. Să considerăm o moleculă plană AB_3 reprezentată în fig. 1.3, în care atomii B sînt plasați în vîrfurile triunghiului

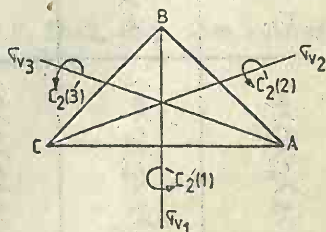


Fig. 1.3. Elemente de simetrie ale unei molecule plane de tip AB_3.

echilateral și substituiți cu punctele ABC, iar atomul A al moleculei AB_3 se presupune în centrul triunghiului. Această moleculă are următoarele elemente de simetrie: E, σ_h, $C_3(1)$, $C_3(2)$, $S_3(1)$, $S_3(2)$, σ_{v_1}, σ_{v_2}, σ_{v_3}, $C_2(1)$, $C_2(2)$, $C_2(3)$. Axa ternară este perpendiculară pe planul moleculei. Axele binare sînt pe bisectoarele unghiurilor din vîrfurile A, B, C, în planul figurii.

Produsul a două operații (compunerea a două operații de simetrie, figurată prin scrierea acestora una după alta) este egal cu o altă operație pentru același sistem. De exemplu:

$$\hat{\sigma}_{v_1}\hat{\sigma}_{v_2}=\hat{C}_3$$

Pentru a explica această relație să admitem că A (atomul din A sau chiar vîrful A al triunghiului echilateral) este supus unei reflexii în planul σ_{v_2}. În acest caz A se transformă în B. Elementul B supus unei noi reflexii în planul σ_{v_1} rămîne neschimbat, deoarece acest plan conține pe B. A supune pe A la două reflexii succesive este echivalent cu a supune pe A unei rotații de 120° în cazul de mai sus. Se observă că în cazul produsului de mai sus acționează în primul rînd operația care se găsește cel mai la dreapta în produs. Din figura 1.3 se observă că produsul:

$$\hat{\sigma}_{v_2}\hat{\sigma}_{v_1}=\hat{C}_3^2$$

Aceasta înseamnă că ordinea operațiilor de simetrie prezintă importanță. Produsul a două operații de simetrie, notate A și B, este comutativ dacă există relația:

$$\hat{A}\hat{B}=\hat{B}\hat{A}$$

În cazul de mai sus se observă că produsul a două operații σ_{v_2} și σ_{v_1} nu este comutativ.

Tabelul de multiplicare. Să ne referim în continuare la molecula NH_3. Aceasta aparține grupului C_{3v} cum vom vedea mai jos. Operațiile de simetrie ale acestei molecule sînt: $\hat{E}$, $\hat{C}_3$, $\hat{C}_3^2$ $\hat{\sigma}_1$, $\hat{\sigma}_2$ și $\hat{\sigma}_3$. Totalitatea produselor între operațiile de simetrie ale acestei molecule sînt trecute în ta-

Tabelul 1.1

Tabelul de multiplicare a operațiilor grupului C_{3v}

C_{3v}	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{\sigma}_1$	$\hat{\sigma}_2$	$\hat{\sigma}_3$
$\hat{E}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{\sigma}_1$	$\hat{\sigma}_2$	$\hat{\sigma}_3$
$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{E}$	$\hat{\sigma}_3$	$\hat{\sigma}_1$	$\hat{\sigma}_2$
$\hat{C}_3^2$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{\sigma}_2$	$\hat{\sigma}_3$	$\hat{\sigma}_1$
$\hat{\sigma}_1$	$\hat{\sigma}_1$	$\hat{\sigma}_2$	$\hat{\sigma}_3$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$
$\hat{\sigma}_2$	$\hat{\sigma}_2$	$\hat{\sigma}_3$	$\hat{\sigma}_1$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$
$\hat{\sigma}_3$	$\hat{\sigma}_3$	$\hat{\sigma}_1$	$\hat{\sigma}_2$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{E}$

belul 1.1. Molecula respectivă conține trei plane de reflexie verticale. Axa de cea mai înaltă simetrie este de ordinul 3. În tabelul 1.1, operația aplicată prima este pe orizontală, iar a doua este pe verticală. Se observă că produsul a două operații de tipul $\widehat{C}_3$ și $\widehat{C}_3^2$ este:

$$\widehat{C}_3\widehat{C}_3^2=\widehat{E}$$

de unde rezultă că $\widehat{C}_3^2$ este reciprocul lui $\widehat{C}_3$. O relație analogă este:

$$\widehat{\sigma}_1\widehat{\sigma}_1=\widehat{E}$$

de unde rezultă că $\widehat{\sigma}_1$ este propriul său reciproc.

Clasele operațiilor de simetrie. Dacă este îndeplinită relația:

$$\widehat{X}\,\widehat{A}\,\widehat{X}^{-1}=\widehat{B} \tag{1.1}$$

unde $\widehat{X}$, $\widehat{A}$, $\widehat{B}$ sînt operații de simetrie ale unui grup, se spune că operațiile de simetrie $\widehat{A}$ și $\widehat{B}$ aparțin aceleiași clase. Relația (1.1) se numește *relația de echivalență între elemente conjugate*. Clasele de simetrie pentru

Tabelul 1.2

Clasele de simetrie ale NH_3

$\widehat{X}$	$\widehat{X}^{-1}\widehat{E}\widehat{X}$	$\widehat{X}^{-1}\widehat{C}_3\widehat{X}$	$\widehat{X}^{-1}\widehat{C}_3^2\widehat{X}$	$\widehat{X}^{-1}\widehat{\sigma}_v(1)\widehat{X}$	$\widehat{X}^{-1}\widehat{\sigma}_v(2)\widehat{X}$	$\widehat{X}^{-1}\widehat{\sigma}_v(3)\widehat{X}$
$\widehat{E}$	$\widehat{E}$	$\widehat{C}_3$	$\widehat{C}_3^2$	$\widehat{\sigma}_v(1)$	$\widehat{\sigma}_v(2)$	$\widehat{\sigma}_v(3)$
$\widehat{C}_3$	$\widehat{E}$	$\widehat{C}_3$	$\widehat{C}_3^2$	$\widehat{\sigma}_v(3)$	$\widehat{\sigma}_v(1)$	$\widehat{\sigma}_v(2)$
$\widehat{C}_3^2$	$\widehat{E}$	$\widehat{C}_3$	$\widehat{C}_3^2$	$\widehat{\sigma}_v(2)$	$\widehat{\sigma}_v(3)$	$\widehat{\sigma}_v(1)$
$\widehat{\sigma}_v(1)$	$\widehat{E}$	$\widehat{C}_3^2$	$\widehat{C}_3$	$\widehat{\sigma}_v(1)$	$\widehat{\sigma}_v(3)$	$\widehat{\sigma}_v(2)$
$\widehat{\sigma}_v(2)$	$\widehat{E}$	$\widehat{C}_3^2$	$\widehat{C}_3$	$\widehat{\sigma}_v(3)$	$\widehat{\sigma}_v(2)$	$\widehat{\sigma}_v(1)$
$\widehat{\sigma}_v(3)$	$\widehat{E}$	$\widehat{C}_3^2$	$\widehat{C}_3$	$\widehat{\sigma}_v(2)$	$\widehat{\sigma}_v(1)$	$\widehat{\sigma}_v(3)$
	clasă	clasă			clasă	

molecula de amoniac se observă din tabelul 1.2. Deci, cele șase operații de simetrie ale amoniacului pot fi grupate în trei clase:

1) $\widehat{E}$

2) $\widehat{C}_3$ și $\widehat{C}_3^2$

3) $\widehat{\sigma}_{v_1}, \widehat{\sigma}_{v_2}, \widehat{\sigma}_{v_3}$.

Reprezentările grupurilor de simetrie. Aplicarea operațiilor de simetrie la obiecte concrete constituie o reprezentare a grupului. Moleculele pot fi clasificate după elementele de simetrie pe care le posedă. Elementele

concrete formează o bază de reprezentare a grupului de simetrie. Ele pot fi puncte materiale, figuri geometrice, molecule, atomi, vectori, coordonate, funcții, funcții proprii etc.

Molecula de apă aparține grupului C_{2v}. Operațiile de simetrie sînt: $\hat{E}$, $\hat{C}_2$, $\hat{\sigma}_v(xz)$, $\hat{\sigma}_v(yz)$. Modul cum acționează operațiile de reflexie se observă în figura 1.4. Din această figură rezultă următoarea compunere a operațiilor de simetrie.

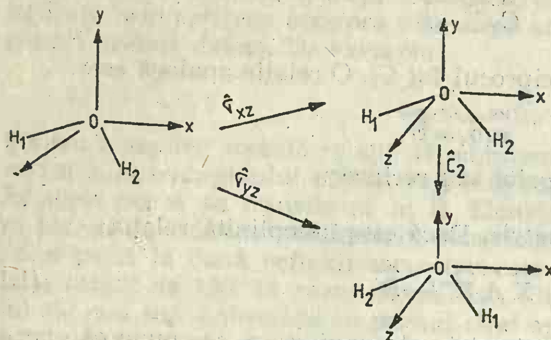


Fig. 1.4. Acțiunea operațiilor de reflexie asupra moleculei de apă.

$$\hat{C}_2\hat{\sigma}_{xz}=\hat{\sigma}_{yz}.$$

Multiplicarea operațiilor acestui grup este dată în tabelul 1.3.

Tabelul 1.3

Multiplicarea operațiilor din grupul C_{2v}

C_{2v}	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}_v(xyz)$
$\hat{E}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}_v(yz)$
$\hat{C}_2$	$\hat{C}_2$	$\hat{E}$	$\hat{\sigma}_v(yz)$	$\hat{\sigma}_v(xz)$
$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}_v(yz)$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$
$\hat{\sigma}_v(yz)$	$\hat{\sigma}_v(yz)$	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{C}_2$	$\hat{E}$

Tabelul de multiplicare poate fi înlocuit cu un tabel de numere, făcînd următoarea convenție: dacă se acordă numărul unu pentru fiecare operație

$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}_v(yz)$
1	1	1	1

atunci o operație de multiplicare se realizează de pildă astfel:

$$\hat{C}_2\hat{\sigma}_v(xz)=\hat{\sigma}_v(yz)=1\cdot 1=1.$$

În locul rezultatului $\hat{\sigma}_v(yz)$ din tabelul de multiplicare se introduce numărul 1 din tabelul de numere. În acest mod tabelul de multiplicare

(tabelul 1.3) se înlocuieşte cu tabelul de numere (tabelul 1.4). Numerele respective se numesc *caractere*. Acestea satisfac regulile de multiplicare a operaţiilor din cadrul grupului C_{2v}. Fiecare linie de caractere notată Γ_i se numeşte o *reprezentare a grupului* din cauză că aceasta reprezintă tabelul de multiplicare. Tabelul de caractere se poate simplifica grupînd

Tabelul 1.4

Tabelul de caractere al grupului C_{2v}

C_{2v}	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}_v(yz)$
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	−1	−1
Γ_3	1	−1	1	−1
Γ_4	1	−1	−1	1

Tabelul 1.5

Reprezentările ireductibile ale grupului C_{2v}

C_{2v}	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}_v(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	−1	−1
B_1	1	−1	1	−1
B_2	1	−1	−1	1

împreună toate operaţiile dintr-o clasă. Se obţin astfel reprezentări ireductibile. Numărul reprezentărilor ireductibile este egal cu numărul claselor. Primele reprezentări se numesc *reductibile*. Pentru grupul C_{2v} reprezentările ireductibile sînt date în tabelul 1.5. În tabelul 1.5, sînt notate cu A_1, A_2, B_1 şi B_2 reprezentările notate anterior cu Γ_i. Din tabel se trage concluzia că grupul punctual C_{2v} constă din patru clase. Menţionăm că se notează cu A şi cu B reprezentări monodimensionale (formate dintr-o singură operaţie de simetrie). Ele s-au notat cu A şi B fiindcă sînt de specii diferite. Indicii 1 şi 2 indică, de asemenea, reprezentări de specii diferite.

Reprezentările ireductibile se pot distinge printr-un simbolism care este concentrat în tabelul 1.6. O notaţie ca χ $(\hat{E})$ se referă la caracterul operaţiei de identitate.

1.1. Teoria grupurilor [10–17]

a. *Noţiunea de grup.* Compunerea transformărilor de simetrie conduce tot la transformări de simetrie, după cum rezultă din exemplele de mai sus.

Prin urmare, compunerea transformărilor de simetrie este o lege de compunere internă care duce la transformări din aceeaşi mulţime. Acest fapt conduce la ideea că mulţimea transformărilor de simetrie ale unui corp oarecare ar putea fi organizată sub forma unei structuri algebrice. Ţinînd seama că pentru orice corp există transformarea identitate $\hat{E}$, că multiplicarea este asociativă şi că orice transformare posedă o transformare inversă, ajungem la concluzia că mulţimea transformărilor de simetrie ale unui corp oarecare formează un grup. Acesta se numeşte *grupul punctual al corpului* deoarece în urma tuturor transformărilor de simetrie din grupul respectiv, există cel puţin un punct al corpului care

Tabelul 1.6

Notarea reprezentărilor ireductibile

Notație	Semnificație		Caractere
A, B	monodimensionale		$\chi(E)=1$
E	bidimensională		$\chi(E)=2$
T (sau F)	tridimensională		$\chi(E)=3$
A	simetrică	la rotație de 180° în jurul axei principale	$\chi(C_2)=1$
B	antisimetrică		$\chi(C_2)=-1$
I semn sus	simetric	reflexie în σ_h	$\chi\sigma_h=1$
II semn sus	antisimetric		$\chi\sigma_h=-1$
g indice	simetric (gerade)	la inversie în centru	$\chi(i)=1$
u indice	antisimetric (ungerade)		$\chi(i)=-1$
1 indice	simetric	la reflecție în σ_v	$\chi(\sigma_v)=1$
2 indice	antisimetric		$\chi(\sigma_v)=-1$

rămîne fix, adică toate elementele de simetrie al corpului au un punct comun.

O mulțime de elemente care au proprietățile de mai sus se numește *grup*. Elementele în cazul cel mai simplu pot fi numere. În alte cazuri ele pot fi matrice, operații de simetrie, transformări liniare de coordonate etc. Noțiunea de grup poate fi definită și mai riguros.

Fie G o mulțime nevidă. Spunem că în mulțimea G este definită o operație dacă este definită o regulă datorită căreia la fiecare pereche ordonată (A, B), $A \in G$, $B \in G$, corespunde un element al mulțimii $C \in G$. Dacă se notează această operație (regulă) cu un punct (care va fi subînțeles în cele ce urmează), avem:

$$A \cdot B = C, \quad A \in G, \quad B \in G, \quad C \in G.$$

Fie G o mulțime nevidă, iar „·" o operație definită în G. Mulțimea G se numește *grup* (sau are structură de grup) dacă operația „·" (multiplicare, compunerea operațiilor de simetrie în cazul nostru) are următoarele proprietăți:

1) Este asociativă

$$A \cdot B = C, \text{ unde } C \in G$$

Dacă $A \cdot B = B \cdot A$, adică dacă multiplicarea este comutativă, grupul se numește *abelian*, ceea ce s-a văzut mai sus că nu este cazul pentru multiplicarea operațiilor de simetrie.

2) Se poate inversa.

Aceasta înseamnează că orice element A posedă un invers A^{-1}, astfel că

$$A \cdot A^{-1} = E$$

Din definiție rezultă că orice grup are un element neutru (unitate) și orice element al grupului are un invers. Pe baza acestei afirmații se poate scrie:

3) $ER = RE = R$ Relația identității

4) $RS = SR = E$ Relația inversiunii

Dacă operația „·" îndeplinește numai condiția 1, mulțimea G se numește *semigrup*. Astfel, de pildă, mulțimea numerelor naturale formează semigrup față de operația adunare, mulțimea numerelor raționale fără zero formează grup abelian față de operația înmulțire.

Se numește *subgrup* al grupului G orice submulțime G' a lui G care are structură de grup față de operația „·" din G.

Mai exact, noțiunea de subgrup se definește astfel: Fie G un grup și H o submulțime a lui G ($H \in G$). Fie în G o lege de compoziție p: $G \times G \rightarrow G$ și fie în H o lege de compoziție q: $H \times H \rightarrow H$. Se spune că H este semigrup al lui G dacă el este grup față de legea de compoziție q și dacă pentru $\forall a, b \in H$, avem:

$$q(a, b) = p(a, b)$$

adică, cu alte cuvinte, dacă restricția legii de compoziție p la mulțimea H coincide cu q.

Astfel, de exemplu, grupul punctual C_{nh} conține subgrupul C_n.

Dacă un grup G sau un subgrup H sînt generate de un singur element ele se numesc *grup ciclic* și respectiv *subgrup ciclic*. În exemplul de mai sus C_n este subgrup ciclic. În acest caz elementul C_n generează subgrupul C_n. De ex.: $\hat{E} = \hat{C}_n \ldots \hat{C}_n$. Analog se obțin și alte elemente.

Omomorfism și izomorfism. Se numește *omomorfism* al unui grup G într-un grup G' orice aplicație f: $G \rightarrow G'$ care satisface condiția

$$f(x, y) = f(x) \cdot f(y)$$

pentru $\forall x, y \in G$. Omomorfismul între grupuri de același ordin (cu același număr de elemente), în care fiecărui element din primul grup îi corespunde un singur element în al doilea grup și reciproc se numește *izomorfism*.

Pe lîngă conceptul de grup se mai cunosc și alte structuri algebrice ca inel, corp, spațiu vectorial etc.

b. *Inel.* Se numește *inel* o mulțime M cu două legi de compunere interne, una aditivă (asociativă, comutativă, cu element neutru și opus) și alta multiplicativă (asociativă, comutativă și distributivă față de legea aditivă).

2*

Dacă și operația multiplicativă conține un element neutru (e) care în Z (mulțimea numerelor întregi) este numărul 1, inelul se numește *unitar*.

c. *Corp.* Fie M un inel unitar. Dacă fiecare element din mulțimea M are și un invers, adică pentru $\forall a \in M,\ a \neq 0,\quad \exists b$, astfel încît:

$$ab = ba = e$$

mulțimea M are structură de corp. Mulțimea numerelor raționale Q și mulțimea numerelor reale R sînt corpuri.

d. *Spațiu vectorial.* Se numește *spațiu vectorial* sau *spațiu liniar* M peste corpul A un grup aditiv M cu o lege externă de compoziție $p\colon A \times M \to M$ care se bucură de proprietățile:

$$\forall a \in M,\quad 1 \in A,\quad 1 \cdot a = a;$$

$$\forall \lambda, \mu \in A \text{ și } \forall a \in M,\quad \lambda(\mu \cdot a) = (\lambda\mu)a;$$

$$\forall \lambda \in A \text{ și } \forall a, b \in M,\quad \lambda(a+b) = \lambda a + \lambda b;$$

atunci se spune că M este spațiu vectorial peste corpul A al coeficienților (sau al scalarilor).

e. *Operator liniar.* Fie M_1 și M_2 două spații vectoriale peste corpul K. O aplicație $\widehat{O}\colon M_1 \to M_2$ se numește operator. Un operator liniar are proprietățile:

$$\widehat{O}(x_1 + x_2) = \widehat{O}(x_1) + \widehat{O}(x_2),\quad \forall x_1 x_2 \in M_1$$

$$\widehat{O}(\alpha x) = \alpha \widehat{O}(x)\quad \forall \alpha \in K,\ \forall x \in M_1.$$

f. *Spațiu afin.* Fie K un corp comutativ și V un spațiu vectorial peste corpul K. Fie $\mathscr{A}$ o mulțime ale cărei elemente le numim *puncte*. Mulțimea $\mathscr{A}$ se numește *spațiu afin* asociat spațiului V dacă:

Este definită o aplicație $\mathscr{A} \times V \to \mathscr{A}$ care asociază oricărei perechi (A, a) un punct B din $\mathscr{A}$, astfel încît $A + \vec{a} = B$. Cu alte cuvinte, orice vector ce pleacă dintr-un punct A ajunge într-un punct B al aceluiași spațiu:

$$A + (\vec{a} + \vec{b}) = (A + \vec{a}) + \vec{b}$$

$$\exists \vec{0}, \text{ astfel încît } \forall A \in \mathscr{A},\ A + \vec{0} = A$$

Pentru $\forall A, B \in \mathscr{A}$, $\exists$ un vector unic determinat

$\vec{a} \in V$ astfel încît $A + \vec{a} = B$ și $\vec{a} = \vec{AB}$.

g. *Spațiu fizic tridimensional.* Spațiul fizic tridimensional R^3 este un spațiu afin peste corpul numerelor reale.

1.1.1. Matricele operațiilor de simetrie

La orice operație de simetrie corespunde un operator. Astfel operației C_3 îi corespunde operatorul $\widehat{C}_3$. Prin aplicarea acestui operator punc-

tului A din figura 1.3, acesta se transformă în punctul B. Se poate scrie:

$$\hat{C}_3 A = B$$

Toate operațiile de simetrie se pot scrie operațional. Pentru cazul moleculei AB_3 din figura 1.3, se poate scrie

$$\hat{E}A = A \qquad \hat{E}B = B \qquad \hat{E}C = C$$
$$\hat{C}_3 A = B \qquad \hat{C}_3 B = C \qquad \hat{C}_3 C = A$$
$$\hat{\sigma}_{v_1} A = C \qquad \hat{\sigma}_{v_1} B = B \qquad \hat{\sigma}_{v_1} C = A$$

Într-un mod asemănător se poate prezenta și acțiunea celorlalte operații de simetrie. În general un element A al bazei (A, B, C) se poate transforma într-o combinație liniară a elementelor bazei:

$$\hat{S}A = s_{1A}A + s_{2A}B + s_{3A}C + \ldots$$

Pentru orice operație de simetrie există o matrice a coeficienților s_{ij} pentru diferite elemente ale bazei. Aceasta este matricea de transformare a bazei sub acțiunea operației de simetrie respective.

Elementele de matrice se obțin după convenția: *cînd un element al bazei se transformă sub acțiunea unei operații de simetrie în el însuși sau în alt element al bazei, acest fapt se notează cu cifra 1. În caz contrar elementul de matrice este zero.*

Matricele de transformare a bazei A, B, C sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului D_{3h} sînt următoarele:

E	$\hat{E}A$	$\hat{E}B$	$\hat{E}C$
A	1	0	0
B	0	1	0
C	0	0	1

C_3	$\hat{C}_3A$	$\hat{C}_3B$	$\hat{C}_3C$
A	0	0	1
B	1	0	0
C	0	1	0

C_3^2	$\hat{C}_3^2A$	$\hat{C}_3^2B$	$\hat{C}_3^2C$
A	0	1	0
B	0	0	1
C	1	0	0

σ_h	$\hat{\sigma}_hA$	$\hat{\sigma}_hB$	$\hat{\sigma}_hC$
A	1	0	0
B	0	1	0
C	0	0	1

σ_{v_1}	$\hat{\sigma}_{v_1}A$	$\hat{\sigma}_{v_1}B$	$\hat{\sigma}_{v_1}C$
A	0	0	1
B	0	1	0
C	1	0	0

σ_{v_1}	$\hat{\sigma}_{v_2}A$	$\hat{\sigma}_{v_2}B$	$\hat{\sigma}_{v_2}C$
A	0	1	0
B	1	0	0
C	0	0	1

σ_{v_2}	$\hat{\sigma}_{v_3}A$	$\hat{\sigma}_{v_3}B$	$\hat{\sigma}_{v_3}C$
A	1	0	0
B	0	0	1
C	0	1	0

Suma diagonalei principale $\Sigma_i s_{ii}$ reprezintă caracterul $\chi(S)$ operației S în reprezentarea dată.

Din exemplul de mai sus se observă că matricele reprezintă un tablou ordonat de $n \cdot m$ numere. Dacă numărul liniilor este egal cu al coloanelor, matricea este pătrată, iar $n = m$ se numește *ordinul matricei*.

1.1.2. Tipuri de matrice

Operațiile ce se pot defini pe mulțimea matricelor sînt adunarea, înmulțirea și înmulțirea cu un scalar. Fiind date matricele $A=a_{ij}$, $B=b_{ij}$ și $C=C_{ij}$ se poate scrie:

$$A+B=(a_{ij}+b_{ij}),$$

adică adunarea matricelor se face însumînd fiecare element de matrice din A cu elementul de matrice corespunzător din B.

Înmulțirea matricelor este definită de relația:

$$A\cdot B=C_{ij}=\sum_{k=1}^{n} a_{ik}b_{kj}$$

Înmulțirea matricelor nu este comutativă. De exemplu:

$$\begin{bmatrix}1 & 2\\0 & 3\end{bmatrix}\begin{bmatrix}3 & 4\\9 & 1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}21 & 6\\27 & 3\end{bmatrix}\neq\begin{bmatrix}3 & 4\\9 & 1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1 & 2\\0 & 3\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}3 & 18\\9 & 21\end{bmatrix}$$

Dacă A este o matrice $m\cdot n$ și B este o matrice $n\cdot q$, produsul lor, adică matricea C este o matrice $m\cdot q$.

Multiplicarea unei matrice cu o constantă λ implică faptul că orice element al matricei se multiplifică prin λ:

$$(\lambda A)_{ij}=\lambda a_{ij} \quad \text{pentru toți } i, j$$

Dacă elementele matricei A sînt date de relația:

$$(A)_{ij}=a_{ij}\delta_{ij}$$

în care δ_{ij} este *simbolul lui Krönecker*, atunci matricea A se numește *diagonală*, adică toate elementele din afara diagonalei sînt zero. Altă matrice importantă este *matricea unitară* notată 1 și definită astfel:

$$A=\mathbf{1}, \text{ dacă } a_{ij}=\delta_{ij}\begin{cases}0 & i\neq j\\1 & i=j\end{cases}$$

Această matrice are elementul **1**, dacă $i=j$ (pe diagonală) și zero în afara diagonalei, dacă A este pătratică.

Mulțimea matricelor poate fi organizată ca spațiu vectorial peste corpul numerelor reale sau complexe, ținînd seama că matricele se pot aduna și înmulți cu numere.

Se poate arăta că:

$$C=\begin{bmatrix}a & b\\-b & a\end{bmatrix}=a\,1+bi \qquad \text{unde } i=\begin{bmatrix}0 & 1\\-1 & 0\end{bmatrix}$$

deci familia de matrice reale C, unde a și b sînt numere reale, este izomorfă cu familia numerelor complexe.

Transpusa unei matrice A este definită astfel: $(\tilde{A})_{ij}=a_{ji}$. Astfel, de exemplu, dacă:

$$A=\begin{bmatrix}a & b\\c & d\end{bmatrix}, \text{ atunci } \tilde{A}=\begin{bmatrix}a & c\\b & d\end{bmatrix}$$

Transpusa unei matrice coloană este o matrice linie și invers. Complex conjugata matricei $A=(a_{ij})$ este matricea $\overline{A}=\overline{a}_{ij}$ ale cărei elemente sînt complex conjugatele elementelor matricei A. Adjuncta matricei $A=(a_{ij})$ este matricea $\overline{\overline{A}}=\overline{a}_{ji}$ notată A^*.

Matricele pentru care $A=A^*$ se numesc autoadjuncte (hermitice). Pentru matricele A și E se poate scrie relația:

$$AE=EA=A,$$

dacă cele două matrice sînt de același ordin și E este matricea unitate. Inversa unei matrice A, notată A^{-1}, satisface relația:

$$AA^{-1}=A^{-1}A=E$$

unde E este matricea unitate. Inversa unei matrice se calculează din expresia:

$$A^{-1}=\frac{1}{\Delta}\begin{vmatrix} A_{11} & \dots & A_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ A_{n1} & \dots & A_{nn} \end{vmatrix}$$

în care Δ este determinatul principal al matricei A, iar A_{ij} se numesc *complemenții algebrici* ai elementelor a_{ij}, adică determinații de ordinul $n-1$, obținuți prin suprimarea liniei i și coloanei j din determinantul Δ și înmulțirea rezultatului cu $(-1)^{i+j}$.

Se numesc *matrice unitare* matricele pentru care avem:

$$A^*A=E$$

Dacă A este o matrice hermitică, există o matrice unitară U, astfel că:

$$A=U\,D\,U^*$$

adică $U^*A\,U$ este o matrice diagonală D.

O matrice pătrată este numită *ortogonală* dacă transpusa ei A este egală cu inversa sa A^{-1}. Denumirea de ortogonală vine din faptul că liniile (sau coloanele) unei astfel de matrice se comportă asemănător cu o linie (sau coloană) de vectori.

Se numește *polinom caracteristic al matricei* A expresia

$$f(\lambda)=|A-E\lambda|$$

în care E este matricea unitate. Dacă rădăcinile polinomului caracteristic $f(\lambda)$ pentru o matrice A sînt distincte, atunci există o matrice unitară U astfel că $U\,A\,U^*$ este o matrice diagonală. Fie matricea A:

$$A=\begin{bmatrix} 7 & -3\sqrt{3} \\ -3\sqrt{3} & 13 \end{bmatrix}$$

Să găsim valorile proprii și vectorii corespunzători ortonormați. Valorile proprii se găsesc rezolvînd determinantul:

$$\det(A-\lambda 1)=\begin{vmatrix} 7-\lambda & -3\sqrt{3} \\ -3\sqrt{3} & 13-\lambda \end{vmatrix}=0$$

Ecuația pătratică $(7-\lambda)(13-\lambda)-27=0$ se simplifică la $\lambda^2-20\lambda+64=0$, cu soluțiile 4 și 16. Acestea sînt valorile proprii ale matricei A. Să căutăm vectorii proprii ortonormați. Din $(\Lambda-\lambda_i 1)(C_i=0$ $(i=1,\ 2)$ se obține: $(7-\lambda_i)c_{1i}-3\sqrt{2}\ c_{2i}=0$

$-3\sqrt{3}\ c_{1i}+(13-\lambda_i)c_{2i}=0$

Valorile proprii căutate au forma:

$$\mathbf{C}_i=\begin{bmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \end{bmatrix} \text{ cu condiția de ortonormare } c_{1i}^2+c_{2i}^2=1.$$

Punînd $\lambda_i=4$, cînd $i=1$ și $\lambda_i=16$, cînd $i=2$, se obține din sistemul de mai sus: $c_{2i}=\frac{1}{\sqrt{3}}c_{1i}$. Substituind în relația de normare, se obține: $c_{11}=\frac{\sqrt{3}}{2}$, $c_{21}=\frac{1}{2}$, care sînt componentele lui $\mathbf{C}_1$. Pentru $i=2$, se obțin componentele lui $\mathbf{C}_2$: $c_{12}=\frac{1}{2}$ și $c_{22}=-\frac{\sqrt{3}}{2}$.

Soluția completă a valorii proprii a matricei se poate scrie:

$$\mathbf{C}=[\mathbf{C}_1,\ \mathbf{C}_2]=\begin{bmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \end{bmatrix} \qquad \Lambda=\begin{bmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 16 \end{bmatrix}$$

Relațiile între matricele de mai sus se mai pot scrie: $A\mathbf{C}=\mathbf{C}\Lambda$ și dacă $\det C\neq 0$, și înmulțind la stînga cu C^{-1}, se obține $C^{-1}A\mathbf{C}=\Lambda$, de unde se poate spune că matricea A este diagonalizată de o matrice a vectorilor săi proprii. Aceasta concordă cu afirmația de mai sus că matricea $U\,A\,U^*$ este diagonală.

1.1.3. Reprezentarea analitică a operațiilor de simetrie

Toate transformările de simetrie pot fi reprezentate analitic. Sub acțiunea unei transformări de rotație în jurul axei z, un punct $P_1(x_1, y_1, 0)$ din planul xy se transformă în $P_2(x_2, y_2, 0)$ sau altfel spus, vectorul $\overrightarrow{OP_1}$ se transformă în vectorul $\overrightarrow{OP_2}$. Ținînd seama de figura 1.5 și de lungimea vectorului $OP_1=\rho$ se poate scrie:

$$x_1=\rho\cos\theta; \quad y_1=\rho\sin\theta$$

Aplicînd operația $\widehat{C}(\varphi)$ punctului P_1 se obține P_2. Pentru coordonatele lui P_2 se scrie:

$$x_2=\rho\cos(\theta+\varphi)=\rho(\cos\theta\cos\varphi-\sin\theta\sin\varphi)=x_1\cos\varphi-y_1\sin\varphi$$

$$x_2=\rho\sin(\theta+\varphi)=\rho(\sin\theta\cos\varphi+\cos\theta\sin\varphi)=x_1\sin\varphi+y_1\cos\varphi$$

Astfel de relații analitice se pot obține pentru orice transformări. Rotația de mai sus se poate prezenta și sub forma matriceală:

$$\vec{C}(\varphi)\begin{bmatrix}x_1\\y_1\\z_1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}x_2\\y_2\\z_2\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\cos\varphi & -\sin\varphi & 0\\ \sin\varphi & -\cos\varphi & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x_1\\y_1\\z_1\end{bmatrix}=|M|\begin{bmatrix}x_1\\y_1\\z_1\end{bmatrix}$$

Se observă că $|M|$ este matricea operației de simetrie $\widehat{C}\varphi$ în baza $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$, unde aceștia sînt versorii după cele trei axe. Se poate arăta că compunerea a două rotații în jurul axei z este tot o rotație, deci mulțimea rotațiilor în jurul axei z formează un grup. O transformare $\widehat{S}$ transformă vectorii de poziție în alți vectori de poziție. Matricea $|M|=a_{ij}$ care determină modificarea coordonatelor carteziene ale unui punct la aplicarea transformării $\widehat{S}$ se numește *reprezentarea* analitică a transformării de simetrie.

Întrucît compunerea unor matrice ale unui grup de transformări G este o matrice din grup, care se bucură de faptul că este asociativă, elementul neutru E face parte din grup și fiecare element are un invers, rezultă că reprezentările analitice ale transformărilor de simetrie sub formă matriceală formează un grup.

Transformările de simetrie pot fi considerate operatori definiți pe spațiul vectorial R^3. Acești operatori sînt liniari.

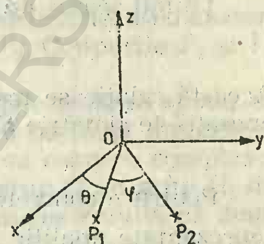


Fig. 1.5. Rotația unui punct dintr-un corp în jurul axei z.

1.1.4. Transformarea bazei și reprezentărilor

Alegerea bazei de reprezentare a unui grup de simetrie nu este o problemă rigidă, univocă. Mai multe baze pot descrie comportarea aceluiași obiect fizic. În locul unei baze alese arbitrar se poate alege și o combinație liniară a acesteia. Astfel, în locul bazei A, B, C din figura 1.3 se poate alege combinația liniară a lui A, B, C:

$$\begin{aligned}A'&=t_{11}A+t_{21}B+t_{31}C\\ B'&=t_{12}A+t_{22}B+t_{32}C\\ C'&=t_{13}A+t_{23}B+t_{33}C\end{aligned}\qquad(1.2)$$

Această transformare se poate exprima folosind matricea coeficienților t_{ij}. De la baza A', B', C' se poate reveni la baza de origine cu o transformare inversă celei de mai sus:

$$\begin{aligned}A&=t_{11}^{-1}A'+t_{21}^{-1}B'+t_{31}^{-1}C'\\ B&=t_{12}^{-1}A'+t_{22}^{-1}B'+t_{32}^{-1}C'\\ C&=t_{13}^{-1}A'+t_{23}^{-1}B'+t_{33}^{-1}C'\end{aligned}\qquad(1.3)$$

Matricea $|t_{ij}^{-1}|$ a transformării inverse este inversa matricei $|t_{ij}|$ a transformării.

Matricele operațiilor de simetrie se modifică ca urmare a transformărilor (1.2) și (1.3) de mai sus. Aplicînd operatorul de simetrie $\hat{S}$ unei funcții ψ_i' care face parte din baza (A', B', C'), se obține:

$$\hat{S}\psi_i' = \hat{S}\Sigma_j t_{ji}\psi_j = \Sigma_j t_{ji}\hat{S}\psi_j = \Sigma_j t_{ji}\Sigma_k s_{kj}\psi_k = \Sigma_k\Sigma_j s_{kj}t_{ji}\psi_k =$$
$$= \Sigma_k\Sigma_j s_{kj}t_{ji}\Sigma_l t_{lk}^{-1}\psi_l' = \Sigma_l(\Sigma_k\Sigma_j t_{lk}^{-1}s_{kj}t_{ji})\psi_l' = \Sigma_l s_{li}'\psi_l'$$

Această relație arată că elementele de matrice s_{li}' ale matricei de transformare a funcțiilor ψ' sînt legate de elementele de matrice ale transformării funcțiilor ψ prin relația:

$$s_{li}' = \Sigma_k\Sigma_j t_{lk}^{-1}s_{kj}t_{ji}$$

Ținînd seama de definiția produsului matricelor, rezultă:

$$[s'] = [t^{-1}][s][t]$$

Această relație se mai poate scrie pentru matricele corespunzătoare unei operații de simetrie S:

$$\Gamma_{(S')} = [t^{-1}][\Gamma_S][t]$$

Pentru a concretiza să ne amintim că transformările de simetrie pot fi reprezentate analitic. Astfel, transformarea $\hat{C}(\varphi)$ în baza $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$ este

$$\Gamma^l_{\hat{C}(\varphi)} = \begin{bmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Și alte transformări ale grupului C_{3v} pot fi reprezentate asemănător. Totalitatea acestor reprezentări formează un grup Γ_1.

Să considerăm transformarea de coordonate dată de relația

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}x + \frac{i}{\sqrt{2}}y + 0z$$
$$y_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}x - \frac{i}{\sqrt{2}}y + 0z$$
$$z_1 = 0x - 0y + z$$

care rezultă la schimbarea bazei $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$ în baza $(\vec{f}_1, \vec{f}_2, \vec{f}_3)$. În acest caz matricea t^{-1} este:

$$[t^{-1}] = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \text{ din care se obține } [t] = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Folosind cele două matrice se poate transforma matricea $\Gamma^{e}_{\hat{C}(\varphi)}$ (din baza $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$) în matricea $\Gamma^{f}_{\hat{C}(\varphi)}$ (în baza $\vec{f}_1, \vec{f}_2, \vec{f}_3$):

$$\Gamma^{f}_{\hat{C}(\varphi)} = [t]\,\Gamma^{e}_{\hat{C}(\varphi)}\,[t^{-1}] =$$

$$= \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{-i\varphi} & 0 & 0 \\ 0 & e^{i\varphi} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

unde $e^{\pm i\varphi} = \cos\varphi \pm i \sin\varphi$. Rezultatul se poate obține și direct prin acțiunea lui $\vec{C}\varphi$ asupra coordonatelor x, y, z.

Și alte transformări ale grupului C_{3v} pot fi reprezentate asemănător. Reprezentările în baza (f_1, f_2, f_3) formează un grup Γ_2. Grupurile Γ_1 și Γ_2 sînt izomorfe.

În exemplul de mai sus s-a considerat spațiul fizic tridimensional ca un spațiu vectorial peste corpul C al scalarilor, adică pe lîngă înmulțirea cu numere reale în R^3 s-a considerat și înmulțirea cu numere complexe. Mai rezultă că se poate numi o *reprezentare a unui grup* G un grup G_1 de matrice pătrate izomorf cu grupul G. Din cele de mai sus rezultă că două reprezentări $\Gamma_{ij}(S)$ și Γ'_{ij} (S) ale unui grup sînt echivalente (fac parte din aceeași clasă), dacă există o matrice $[t]$ astfel încît să avem relația:

$$\Gamma'(S) = [t^{-1}]\Gamma(S)[t] \tag{1.4}$$

În exemplul anterior se observă că atît $\Gamma^{e}_{\hat{C}(\varphi)}$ cît și $\Gamma^{f}_{\hat{C}(\varphi)}$ se pot scrie ca o sumă de matrice:

$$\Gamma(\hat{C}(\varphi)) = \Sigma_i \Gamma_i(\hat{C}(\varphi))$$

deci reprezentările lui $\hat{C}_3$ într-o bază a lui R^3 sînt reductibile.

Reprezentările reductibile sub formă matriceală pot fi reduse printr-o relație de tipul (1.4) la matrice mai mici, simetrice față de diagonala principală și cu un număr de elemente nediagonale egale cu zero. Operația poartă numele de *reducerea matricelor de transformare*. Printr-o transformare de acest tip (transformare de afinitate), elementele bazei se transformă în sub-baze reduse ai căror membrii se transformă numai în ei înșiși. În acest fel reprezentările unui grup se exprimă într-un mod mai simplu.

Pentru a concretiza cele de mai sus să considerăm grupul C_{3v}. Matricele de transformare sînt date în tabelul 1.7.

Chiar forma acestor matrice arată că baza $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$ se transformă în două sub-baze, una de dimensiune 1 $(\vec{e}_3)$, notată A_1 și cealaltă de dimensiune doi $(\vec{e}_1, \vec{e}_2)$ notată E. Se spune că reprezentarea A_1 este invariantă la acțiunea tuturor operatorilor grupului C_{3v}.

Tabelul 1.7

Matricele de transformare ale grupului C_{3v}

C_{3v}	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{\sigma}_1$	$\hat{\sigma}_2$	$\hat{\sigma}_3$
Γ_1	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

Tabelul 1.8

Reprezentările grupului C_{3v} în baza $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$

Γ_i \ $\hat{S}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{\sigma}_1$	$\hat{\sigma}_2$	$\hat{\sigma}_3$
A_1	1	1	1	1	1	1
E	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$

Reprezentarea E bidimensională în baza $\vec{e}_1$, $\vec{e}_2$, ($\vec{e}_1$ și $\vec{e}_2$ sînt versorii axelor x și y) ar fi reductibilă dacă ar exista două reprezentări monodimensionale a căror sumă să fie E. Pentru aceasta ar trebui să existe în spațiul generat de $\vec{e}_1$ și $\vec{e}_2$ cel puțin doi vectori liniar independenți invarianți la transformările din C_{2v}. Să admitem că există un astfel de vector:

$$\vec{v}=\alpha_1\vec{e}_1+\alpha_2\vec{e}_2$$

pe care îl presupunem invariant la transformările din grup, astfel încît pentru $\forall\hat{S}\in C_{2v}$ să avem:

$$\hat{S}\vec{v}=\gamma\vec{v},$$

Dacă de pildă aplicația $\hat{S}$ este aplicația $\hat{\sigma}_1$, rezultă:

$$\hat{\sigma}_1\vec{v}=\alpha_1\hat{\sigma}_1\vec{e}_1+\alpha_2\hat{\sigma}_1\vec{e}_2=\alpha_1\vec{e}_1-\alpha_2\vec{e}_2=\gamma(\alpha_1\vec{e}_1+\alpha_2\vec{e}_2)$$

Așadar

$$(\alpha_1-\gamma\alpha_1)\vec{e}_1=(\alpha_2+\gamma\alpha_2)\vec{e}_2$$

ceea ce nu este posibil deoarece $\vec{e}_1$ și $\vec{e}_2$ sînt liniar independenți. Deci:

$$\alpha_1-\gamma\alpha_1=0$$

$$\alpha_2+\gamma\alpha_2=0$$

care are soluțiile:

$$\gamma=1 \qquad \alpha_1\neq 0 \qquad \alpha_2=0$$

$$\gamma=-1 \qquad \alpha_1=0 \qquad \alpha_2\neq 0$$

deci fie $\vec{v}=\alpha_1\vec{e}_1$, fie $\vec{v}=\alpha_2\vec{e}_2$, dar știm că nici $\vec{e}_1$ nici $\vec{e}_2$ nu sînt invariante la transformările din C_{2v}, așa cum se vede din tabelul 1.7. Deci E este ireductibilă. Prin urmare matricele de transformare din tabelul anterior sînt în formă redusă, adică fiecare poate fi considerată ca sumă a două matrice.

1.1.5. Transformarea bazei cu ajutorul operatorilor de proiecție

Problema diagonalizării unei matrice hermitice, adică găsirea bazei vectorilor proprii ortonormați asociați cu valorile proprii ale matricei, poate fi privită ca găsirea unei set de operatori de proiecție $\{\hat{P}_i\}$ asociat cu baza ortonormată $\{\mathrm{e}_i\}$. Privind figura 1.6 să considerăm inițial spațiul euclidian tridimensional descris de vectorii ortonormați e_1, e_2 și e_3 a căror reprezentare matriceală este:

$$\mathrm{e}_1=\begin{bmatrix}1\\0\\0\end{bmatrix}, \quad \mathrm{e}_2=\begin{bmatrix}0\\1\\0\end{bmatrix}, \quad \mathrm{e}_3=\begin{bmatrix}0\\0\\1\end{bmatrix}.$$

Fie vectorul arbitrar

$$X = X_1 e_1 + X_2 e_2 + X_3 e_3$$

din acest spațiu. Din figura 1.6 obținem

$$e_1^+ X = x_1 = X \cos\alpha$$

$$e_2^+ X = x_2 = X \cos\beta$$

$$e_3^+ X = x_3 = X \cos\gamma$$

unde $X = (X^+ X)^{1/2}$. O matrice X^+ este complex conjugata transpusă a matricei X. Este evident că produsul scalar al unui vector al bazei cu vectorul arbitrar considerat este chiar proiecția modulului acestui vector pe direcția vectorului bazei. Fie produsul

$$e_1(e_1^+ X) = x_1 e_1 \quad (1.5)$$

care este un vector coliniar cu e_1 de modul x_1. Acest vector $x_1 e_1$ poate fi privit ca proiecția lui X pe direcția lui e_1.

Fig. 1.6. Proiecția unui vector arbitrar în spațiul tridimensional pe axele vectorilor unitari ai spațiului.

Definim acum operatorul:

$$\widehat{P}_i = e_i e_i^+ \quad (i = 1, 2, 3) \quad (1.6)$$

Ecuația (1.5) devine

$$\widehat{P}_1 X = x_1 e_1$$

Se numește *operator de proiecție* operatorul definit de relația (1.6), avînd proprietatea de a proiecta un vector arbitrar pe direcțiile vectorilor bazei asociate [18].

Altfel spus, se numește operator de proiecție $\widehat{P}^\lambda$ un operator definit pe spațiul X cu valori în $X_\lambda \subset X$, astfel că $\forall \overrightarrow{v^\lambda} \in X_\lambda \subset X$ este dus într-un vector din X_λ și $\forall \overrightarrow{v^\mu} \in X, \overrightarrow{v^\mu} \notin X_\lambda$ este dus în zero.

Să ne propunem găsirea unei matrice cu care să trecem o reprezentare într-o formă complet redusă echivalentă. Să considerăm drept reprezentare Γ tocmai reprezentarea Γ_1 din tabelul 1.7 al grupului C_{3v}. Se observă din tabelul 1.7 că Γ_1 constă dintr-o reprezentare E în baza $(\vec{e}_1, \vec{e}_2)$ și o alta A_1 în baza $\vec{e}_3$. Într-o altă formă se poate alcătui tabelul 1.8.

Acest tabel ne permite să calculăm proiectorii $\widehat{P}^\lambda$.

Pentru cazul ales spre exemplificare și simplificare se obține:

$$\widehat{P}^{A_1} = \Sigma_{\widehat{R}} (\chi^\lambda(\widehat{R}))^* \widehat{R} = \widehat{E} + \widehat{C}_3 + \widehat{C}_3^2 + \widehat{\sigma}_1 + \widehat{\sigma}_2 + \widehat{\sigma}_3$$

$$\widehat{P}^E = 2\widehat{E} - \widehat{C}_3 - \widehat{C}_3^2.$$

În vederea obținerii matricei A care să furnizeze transformarea $\Gamma_3 = A\Gamma_1 A^{-1}$, să ținem seama de transformările de coordonate (care schimbă vectorii $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$ în vectorii $(\vec{d}_1, \vec{d}_2, \vec{d}_3)$):

$$\begin{aligned} x_2 &= -x \sin\lambda - z\cos\lambda \\ y_2 &= \frac{1}{2}(x - \sqrt{3}y)\sin\lambda - z\cos\lambda \\ z_2 &= \frac{1}{2}(x + \sqrt{3}y)\sin\lambda - z\cos\lambda \end{aligned} \tag{1.7}$$

cu care se poate scrie matricea A și A^{-1}. Cu aceste matrice se poate găsi reprezentarea Γ_3 din tabelul 1.9, pe baza relației:

$$D^d = AD^eA^{-1} \tag{1.8}$$

Tabelul 1.9

Reprezentarea Γ_3 a grupului C_{3v}

C_{3v}	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{\sigma}_1$	$\hat{\sigma}_2$	$\hat{\sigma}_3$
Γ_3	$\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&0&1\\0&1&0\\1&0&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{bmatrix}$

cu ajutorul metodei generale a operatorilor de proiecție. Relația (1.8) transformă matricea D^e (în baza e) în matricea D^d (în baza d).

Deci pentru reprezentarea Γ_3 avem baza $\vec{d}_1, \vec{d}_2, \vec{d}_3$. Ținînd seama de relația

$$\hat{R}d_i = \Sigma_j D^d(\hat{R})_{ji}\vec{d}_j$$

se poate obține tabelul 1.10 care prezintă transformarea acestei baze sub acțiunea operatorilor din C_{3v}. Se observă că, de exemplu,

$$\hat{C}_3\vec{d}_1 = 0\vec{d}_1 + 1\vec{d}_2 + 0\vec{d}_3 = \vec{d}_2,$$

Tabelul 1.10

	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{\sigma}_1$	$\hat{\sigma}_2$	$\hat{\sigma}_3$
$\vec{d}_1$	$\vec{d}_1$	$\vec{d}_2$	$\vec{d}_3$	$\vec{d}_1$	$\vec{d}_3$	$\vec{d}_2$
$\vec{d}_2$	$\vec{d}_2$	$\vec{d}_3$	$\vec{d}_1$	$\vec{d}_3$	$\vec{d}_2$	$\vec{d}_1$
$\vec{d}_3$	$\vec{d}_3$	$\vec{d}_1$	$\vec{d}_2$	$\vec{d}_2$	$\vec{d}_1$	$\vec{d}_3$

ceea ce este conținut în tabelul 1.10. Aplicînd operatorii de proiecție $\hat{P}^{A_1}$ și $\hat{P}^{E}$ asupra bazei $\vec{d}_1$, $\vec{d}_2$ și $\vec{d}_3$ și ținînd seama de tabelul 1.10, se obține:

$$\hat{P}^{A_1}\vec{d}_1=(\hat{E}+\hat{C}_3+\hat{C}_3^2+\hat{\sigma}_1+\hat{\sigma}_2+\hat{\sigma}_3)\,\vec{d}_1=2(\vec{d}_1+\vec{d}_2+\vec{d}_3)$$

$$\hat{P}^{A_1}\vec{d}_2=2(\vec{d}_1+\vec{d}_2+\vec{d}_3)$$

$$\hat{P}^{A_1}\vec{d}_3=2(\vec{d}_1+\vec{d}_2+\vec{d}_3)$$

$$\hat{P}^{E}\vec{d}_1=(2\hat{E}+\hat{C}_3+\hat{C}_3^2)\,\vec{d}_1=2\vec{d}_1-\vec{d}_2-\vec{d}_3$$

$$\hat{P}^{E}\vec{d}_2=2\vec{d}_2-\vec{d}_3-\vec{d}_1$$

$$\hat{P}^{E}\vec{d}_3=2\vec{d}_3-\vec{d}_1-\vec{d}_2.$$

Deci, se obțin șase combinații liniare din care patru distincte. Dintre acestea trebuie să alegem trei liniar independente. Avem însă:

$$(2\vec{d}_1-\vec{d}_2-\vec{d}_3)+(2\vec{d}_2-\vec{d}_3-\vec{d}_1)+(2\vec{d}_3-\vec{d}_1-\vec{d}_2)=0$$

Deci trebuie să luăm fie numai două din $\hat{P}^{E}\vec{d}_1$, $\hat{P}^{E}\vec{d}_2$, $\hat{P}^{E}\vec{d}_3$, fie numai una și o combinație liniară a celorlalte. Alegem de exemplu: $\hat{P}^{E}\vec{d}_1$ și $\hat{P}^{E}\vec{d}_2-\hat{P}^{E}\vec{d}_3$. Baza pentru reprezentarea ireductibilă ar fi deci următoarea:

$$\vec{v}^{A_1}=K_1(\vec{d}_1+\vec{d}_2+\vec{d}_3)$$

$$\vec{v}_1^{E}=K_1(2\vec{d}_1-\vec{d}_2-\vec{d}_3)$$

$$\vec{v}_2^{E}=K_3(\vec{d}_2-\vec{d}_3)$$

Efectuînd produsele scalare între vectorii noii baze, se obține:

$$<\vec{v}^{A_1}, \vec{v}_1^{E_1}>=K_1K_2\ (2-1-1)=0;\ <\vec{v}^{A_1}\vec{v}_2^{E}>=0;\ <\vec{v}_1^{E}, \vec{v}_2^{E}>=0,$$

deci vectorii noii baze sînt ortogonali. Se obține relația

$$<\vec{v}^{A_1}, \vec{v}^{A_1}>=3K_1^2;\ <\vec{v}_1^{E}, \vec{v}_1^{E}>=6K_2^2;\ <\vec{v}_2^{E}, \vec{v}_2^{E}>=2K_3^2$$

Dorind să luăm o bază orotonormată se iau valorile: $K_1=\pm\frac{1}{\sqrt{3}}$, $K_2=\pm\frac{1}{\sqrt{6}}$, $K_3=\pm\frac{1}{\sqrt{3}}$ și alegînd valorile cu semnul minus se obține:

$$\vec{v}_1=-\frac{1}{\sqrt{6}}\,(2\vec{d}_1-\vec{d}_2-\vec{d}_3)$$

$$\vec{v}_2=-\frac{1}{\sqrt{2}}\,(\vec{d}_2-\vec{d}_3)$$

$$\vec{v}_3=-\frac{1}{\sqrt{3}}\,(\vec{d}_1+\vec{d}_2+\vec{d}_3)$$

Deci, matricea A de trecere a bazei „v" în „d" este:

$$A=\begin{bmatrix} -\frac{2}{\sqrt{6}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} \end{bmatrix} \quad \text{și} \quad A^{-1}=\begin{bmatrix} -\frac{2}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} \end{bmatrix}$$

Deci, $\Gamma_1=A^{-1}\Gamma_3 A$ va fi o reprezentare complet redusă în baza $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$, adică în coordonatele x, y, z. Arbitrarul în alegerile de mai sus a fost astfel utilizat ca să avem chiar $A^{-1}\Gamma_3 A=\Gamma_1$. Făcînd alte alegeri am fi obținut $A^{-1}\Gamma_3 A=\Gamma''$, unde Γ'' ar fi fost o matrice complet redusă, echivalentă cu Γ_1.

Folosind cele două matrice determinate mai sus, avem de exemplu, pentru $\hat{C}_3$, relațiile

$$A^{-1}\Gamma_{\hat{C}_3}A=\begin{bmatrix} -\frac{2}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} -\frac{2}{\sqrt{6}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} \end{bmatrix}=$$

$$=\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}=\Gamma_1$$

S-a putut observa mai sus că reprezentările grupului C_{3v} au fost date în bazele „e", „v", „d". Cercetînd matricea de transformare A a bazei din $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$ în baza $\vec{d}_1, \vec{d}_2, \vec{d}_3$ care se poate scrie pe baza transformării (1.7) pentru $\sin\lambda=\sqrt{2/3}$ și $\cos\lambda=\sqrt{1/3}$, constatăm că $\vec{v}_1=\vec{e}_1$, $\vec{v}_2=\vec{e}_2$ și $\vec{v}_3=\vec{e}_3$, deci $\Gamma_3=A\Gamma_1 A^{-1}$. Așadar $\Gamma_1=A^{-1}\Gamma_3 A$ va fi o reprezentare complet redusă în baza $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$, adică în coordonate x, y, z.

1.1.6. Teoreme asupra reprezentărilor

Reprezentările ireductibile se bucură de o serie de proprietăți.

a) *Orice matrice H autoadjunctă se poate transforma într-o matrice diagonală prin transformări de afinitate cu o matrice unitară:*

$$U^{-1}HU=D$$

unde D este o matrice reală diagonală ale cărei elemente diagonale sînt valorile proprii ale lui H (v. pag. 15).

b) *Matricele de transformare ale unei reprezentări se pot transforma în matrice unitare printr-o transformare de afinitate:*

$$\Gamma(R') = T^{-1}\Gamma(R)T$$

c) *Numai matricele multiplii ai matricei unitare sînt comutabile cu toate matricele unei reprezentări ireductibile* Γ_i:

$$\Gamma_i(S)M = M\Gamma_i(S)$$

d) *Dacă* $\Gamma_r(S)$ *și* $\Gamma_s(S)$ *sînt două reprezentări ireductibile diferite și neechivalente (clase diferite) ale unui grup de simetrie, numai matricea zero satisface relația de comutabilitate:*

$$M\Gamma_r(S) = \Gamma_s(S)M$$

e) *Relația de ortogonalitate.* Dacă $\Gamma_r(S)$ și $\Gamma_s(S)$ sînt două reprezentări ireductibile neechivalente ale aceluiași grup, este valabilă relația:

$$\Sigma_S \Gamma_s(S)_{ik} \Gamma_r(S)^*_{jl} = 0$$

pentru toate valorile indicilor i, k, j, l. Pentru demonstrație să construim matricea M cu o matrice arbitrară X:

$$M = \Sigma_S \Gamma_s(S) X \Gamma_s(S)^{-1} \tag{1.9}$$

Dacă R este o operație de simetrie din grupul celor S, este valabilă relația:

$$\Gamma_r(RS)^{-1}\Gamma_r(R) = \Gamma_r(S)^{-1}\Gamma_r(R)^{-1}\Gamma_r(R) = \Gamma_r(S)^{-1} \tag{1.10}$$

Multiplicînd pe (1.9) la stînga cu $\Gamma_s(R)$ și substituind pe $\Gamma_r(S)^{-1}$ cu expresia (1.10) se obține:

$$\Gamma_s(R)M = \Sigma_S \Gamma_s(R) \quad \Gamma_s(S)X\Gamma_r(RS)^{-1}\Gamma_r(R) = \Sigma_R \Gamma_s(RS)X\Gamma_r(RS)^{-1}\Gamma_r(R) \tag{1.11}$$

Dacă R este o operație de simetrie generică a grupului, atunci suma (RS) extinsă la toate operațiile R cuprinde toate operațiile de simetrie ale grupului, deci se poate scrie:

$$\Sigma_R \Gamma_s(RS) X \Gamma_r(RS)^{-1} = \Sigma_S \Gamma_s(S) X \Gamma_r(S)^{-1} = M$$

și (1.11) devine:

$$\Gamma_s(S)M = M\Gamma_r(R)$$

Deoarece conform teoremei (d) M trebuie să fie matricea zero, elementele sale sînt:

$$M_{ij} = \Sigma_S \Sigma_R \Sigma_b \Gamma_s(S)_{ia} X_{ab} \Gamma_r(S)^{-1}_{bj} = 0 \tag{1.12}$$

Deoarece X este o matrice oarecare, admitem că elementele $X_{kl} = 1$ și toate celelalte sînt zero, deci (1.12) devine

$$\Sigma_S \Gamma_s(S)_{ik} \Gamma_r(S)^{-1}_{lj} = 0$$

Însă $\Gamma_r(S)^{-1}_{lj} = \Gamma_r(S)^*_{jl}$, deoarece $\Gamma(S)$ sînt unitare; se obține:

$$\Sigma_S \Gamma_s(S)_{ik} \Gamma_r(S)^*_{jl} = 0 \tag{1.13}$$

f) *Dacă $\Gamma_s(S)$ este o reprezentare ireductibilă a unui anumit grup, între elementele matricelor de transformare $\Gamma_s(S)$ este valabilă relația pentru toate valorile i, k, l, j:*

$$\Sigma_S \Gamma_s(S)_{ik} \Gamma_s(S)^*_{jl} = \frac{h}{l_s} \delta_{kl} \delta_{ij} \tag{1.14}$$

unde h este numărul operațiilor de simetrie ale grupului și l_s dimensiunea reprezentării $\Gamma_s(S)$.

Construind matricea M,

$$M = \Sigma_S \Gamma_s(S) X \Gamma_s(S)^{-1}$$

și procedînd ca la punctul anterior (scriind s în locul celor doi indici r și s), se poate demonstra că:

$$\Gamma_s(R) M = M \Gamma_s(R)$$

Conform teoremei (c) M trebuie să fie un multiplu al matricei unitare, egală de c ori cu matricea unitate, deci pentru elementele de matrice se obține:

$$M_{ij} = \Sigma_S \Sigma_a \Sigma_b \Gamma_s(S)_{ia} X_{ab} \Gamma_s(S)^{-1}_{bj} = c\delta_{ij} \tag{1.15}$$

Punînd $X_{kl}=1$, și toate celelalte elemente ale lui X egale cu zero, (1.15) devine:

$$\Sigma_S \Gamma_s(S)_{ik} \Gamma_s(S)^{-1}{}_{lj} = C_{kl} \delta_{ij} \tag{1.16}$$

Calculînd pe (1.16) pentru toate elementele diagonale ale matricei M și însumînd se obține:

$$\Sigma_i \Sigma_S \Gamma_s(S)_{ik} \Gamma_s(S)^{-1}_{li} = \Sigma_i c_{kl} \delta_{ii} = c_{kl} l_s \tag{1.17}$$

Ținînd seama de definiția identității și a matricei sale de transformare, avem:

$$\Sigma_i \Gamma_s(S)_{ik} \Gamma_s(S)^{-1}_{lj} = \Gamma_s(E)_{lk} = \delta_{lk} \tag{1.18}$$

Dar (1.17) nu este decît (1.18) însumată asupra tuturor operațiilor (sau elementelor) de simetrie ale grupului. Numărul acestor elemente se notează cu h. Din (1.17) și (1.18) se obține:

$$\Sigma_i \Sigma_S \Gamma_s(S)_{ik} \Gamma_s(S)^{-1}_{li} = \Sigma_h \delta_{kl} = h\delta_{kl} \tag{1.19}$$

Confruntînd (1.17) cu (1.19) se vede că $h\delta_{kl} = l_s c_{kl}$, deci

$$c_{kl} = \frac{h}{l_s} \delta_{kl}$$

și substituind în (1.16) valoarea lui c_{kl} și amintindu-se că $\Gamma_s(S)^{-1}_{lj} = \Gamma_s(S)^*_{jl}$, matricele $\Gamma(S)$ fiind unitare se ajunge la relația (1.14). Relațiile (1.13) și

3*

(1.14) se pot uni sub numele de *relații de ortogonalitate* ale reprezentărilor ireductibile:

$$\Sigma_S\Gamma_s(S)_{ik}\sqrt{\frac{l_s}{h}}\cdot\Gamma_r(S)^*_{jl}\sqrt{\frac{l_r}{h}}=\delta_{rs}\delta_{kl}\delta_{ij}$$

g) *Între dimensiunile l_1, l_2, l_3, ... ale reprezentărilor ireductibile ale unui grup și ordinul h al grupului există relația*

$$l_1^2+l_2^2+\ldots=\Sigma_i l_i^2=h$$

Elementele matricelor de transformare se pot considera drept componente ale unui vector h în spațiul cu h dimensiuni. Vectorii de componente, i, j, k, sînt ortogonali (perpendiculari). Pentru o reprezentare de dimensiuni l_i există l_i^2 astfel de vectori. Suma lor $\Sigma_i l_i^2$ nu poate fi mai mare decît dimensiunea h a grupului căruia aparțin reprezentările respective, deoarece într-un spațiu cu h dimensiuni nu pot exista decît h versori care pot forma h vectori, toți ortogonali.

Urmează din cele de mai sus că un grup finit are un număr finit de reprezentări ireductibile.

h) *Caracterul $\chi_T(S)$ unei operații de simetrie S în reprezentarea T (reductibilă sau ireductibilă) a unui grup este dat de relația:*

$$\chi_T(S)=\sum_{S}^{l_T}{}_i\,\Gamma_T(S)_{ii}$$

de unde, suma pătratelor caracterelor tuturor operațiilor de simetrie a oricăror reprezentări ireductibile ale unui grup este dată de relația:

$$\Sigma_S\chi_s^2(S)=h \tag{1.20}$$

Aplicînd relația de ortogonalitate la elementele diagonale ale matricelor de transformare $\Gamma_s(S)$ și $\Gamma_r(S)$ astfel ca $i=k$, $j=l$, se obține:

$$\Sigma_S\Gamma_s(S)_{ii}\Gamma_r(S)^*_{jj}=\frac{h}{l_s}\,\delta_{rs}\delta_{ij} \tag{1.21}$$

unde l_s este cel mai mic dintre l_r și l_s. Însumînd l_s termeni $\Gamma_s(S)_{ii}$ și l_r termeni $\Gamma_r(S)_{jj}$ se obțin caracterele $\chi_s(S)$ și $\chi_r(S)$:

$$\Sigma_S\chi_s(S)\chi_r(S)^*=h\delta_{rs}l_s^{-1}\sum_1^{l_s}{}_i\sum_1^{l_r}{}_j\,\delta_{ij}=\frac{h\,\delta_{rs}}{l_s}\sum_1^{l_s}{}_i(1)=h\,\delta_{rs}. \tag{1.22}$$

Relația (1.20) este cazul particular al relației (1.22) pentru $r=s$.

i) *Caracterul unei matrice care este produsul altor două matrice este independent de ordinea de multiplicare a acestora.* Caracterul unei matrice este invariant la transformările de afinitate. Toate operațiile de simetrie care aparțin la aceeași clasă sînt legate prin transformări de afinitate ca și matricele corespunzătoare. Rezultă că pentru aceeași clasă, caracterele sînt aceleași pentru toate operațiile de simetrie. Deci, relația (1.20) se poate scrie

$$\sum_1^k{}_x\,g_x\chi_s^2(S_x)=h$$

unde g_x este numărul de elemente de simetrie în clasa x și x se extinde la cele k clase ale grupului. Rezultă că numărul claselor este egal cu numărul reprezentărilor ireductibile.

j) *Reducerea reprezentărilor.* Caracterul fiind invariant, la reducerea reprezentărilor se poate scrie:

$$\chi(S)=\Sigma_r a_r \chi_r(S). \quad (1.23)$$

unde χ este caracterul reprezentării de redus, χ_r caracterul celei de a r-a reprezentări ireductibile și a_r un număr care arată de cîte ori apare Γ_r în produsele de reducere a reprezentării reductibile.

Multiplicînd pe (1.23) cu $\chi_s(S)^*$ și însumînd pentru toate elementele de simetrie S și comparînd cu (1.22), se obține:

$$\Sigma_S \chi(S)\chi_s(S)^*=\Sigma_S\Sigma_r a_r \chi_r(S)\chi_s(S)^*=\Sigma_r a_r \Sigma_S \chi_r(S)\chi_s(S)^*=\Sigma_r a_r h\delta_{rs}=a_s h$$

sau

$$a_s=\frac{1}{h}\Sigma_S \chi(S)\chi_s(S)^* \quad (1.24)$$

unde $\chi(S)$ sînt caracterele reprezentărilor reductibile și $\chi_s(S)^*$ sînt caracterele reprezentării ireductibile (care se găsesc în tabele). Numărul a_s arată de cîte ori o reprezentare ireductibilă se află printre reprezentările de redus.

Să aplicăm aceste concluzii privind reducerea reprezentărilor la cazul moleculei NH_3. Aceasta aparține grupului punctual C_{3v}. Elementele de simetrie ale grupului C_{3v} se observă în figura 1.7. Axa z este perpendiculară pe planul figurii în punctul O. Molecula NH_3 are o structură de piramidă trigonală, deci axa de cea mai înaltă simetrie este de ordinul 3. Molecula are trei plane verticale de reflexie, ceea ce rezultă direct din simbolul C_{3v}.

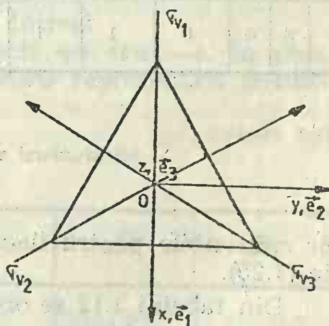


Fig. 1.7. Elemente de simetrie ale moleculei NH_3.

Analizînd figura respectivă se observă imediat elementele de simetrie E, C_3 (60°), C_3^2(120°), σ_1, σ_2, σ_3. Matricele de transformare în baza $\vec{e}_1$, $\vec{e}_2$, $\vec{e}_3$, corespunzătoare fiecărei operații, furnizează sistemul de caractere reductibile din tabelul 1.11. Se observă că ordinul grupului h este 6. Există șase operații de simetrie. Grupul se divide în trei clase; prima cuprinde identitatea, a doua rotațiile C_3 și și C_3^2, iar a treia pe cele trei plane de reflexie verticale.

Prima clasă are caracterul 3, a doua zero și a treia unu. Pentru a putea utiliza formula (1.24) este necesar tabelul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului punctual C_{3v}, dat alăturat (tabelul 1.12).

Aplicînd relația (1.24) se obține:

$$a_{A_1}=\frac{1}{6}(3\cdot1\cdot1+2\cdot1\cdot0+3\cdot1\cdot1)=1$$

$$a_{A_2}=\frac{1}{6}(1\cdot1\cdot3+2\cdot1\cdot0+3(-1)1=0$$

$$a_E=\frac{1}{6}(1\cdot2\cdot3+2(-1)0+3\cdot1\cdot0)=1$$

Rezultă că reprezentarea Γ reductibilă, de mai sus, se scindează în două reprezentări ireductibile ale grupului C_{3v}:

$$\Gamma=E+A_1(C_{3v}) \tag{1.25}$$

Această concluzie se poate observa ușor însumînd caracterele acestor reprezentări ireductibile a căror sumă să dea caracterele reprezentărilor reductibile pentru fiecare clasă. Se ajunge la concluzia dată de relația (1.25).

Tabelul 1.11

Sistemul de caractere al reprezentărilor reductibile ale moleculei NH_3

S	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{\sigma}_1$	$\hat{\sigma}_2$	$\hat{\sigma}_3$
χ	3	0	0	1	1	1

Tabelul 1.12

Tabel cu caracterele reprezentărilor ireductibile ale grupului punctual C_{3v}

C_{3v}	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{\sigma}_v$	
A_1	1	1	1	$z; x^2+y^2; z^2$
A_2	1	1	−1	
E	2	−1	0	$(x, y), (x^2-y^2)$ $(xy), (xz), (yz)$

Din tabelul 1.12 se observă că dacă grupul punctul C_{3v} are trei clase de elemente conjugate, el are trei reprezentări ireductibile (neechivalente).

1.1.7. Sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului D_{3h}

În cele ce urmează vom analiza modul în care se obține sistemul de caractere și reprezentările ireductibile ale grupului D_{3h} fără a apela la tabele deja calculate.

Elementele de simetrie ale grupului D_{3h} se observă din figura 1.8. Deci grupul D_{3h} are următoarele elemente de simetrie:

$$E,\ 2C_3(C_3 \text{ și } C_3^2=-C_3),\ \ 3\sigma_v,\ \sigma_h,\ \ 2S_3(S_3^1 \text{ și } S_3^2)$$

și $3C_2$. Acest grup cuprinde 12 elemente. Acestea se divid în șase clase:

1) E 4) $2S_3$
2) σ_h 5 $3\sigma_v$
3) $2C_3$ 6) $3C_2$

Conform celor spuse anterior, numărul claselor este egal cu numărul reprezentărilor ireductibile. Conform teoremei g) suma pătratelor dimensiunilor acestor reprezentări este 12. Există un singur mod de a obține numărul 12 ca sumă de șase numere la pătrat:

$$1^2+1^2+1^2+1^2+2^2+2^2=12$$

În acest mod au fost definite caracterele operației identitate, din tabelul 1.13. În orice reprezentare caracterul identității este egal cu dimensiunea reprezentării. De asemenea, este evident că pentru σ_h caracterul trebuie să fie egal sau de semn contrar cu al identității.

Pentru orice reprezentare suma pătratelor caracterelor pentru toate operațiile de simetrie este egală cu 12 conform teoremei h). Dacă dimensiunea reprezentării ireductibile este 1, caracterele altor operații de simetrie nu pot fi mai mari decît al identității, adică nu pot fi mai mari decît 1. Deci pentru a obține cifra 12, ca sumă de douăsprezece pătrate întregi mai mici sau egale cu 1, acestea nu pot fi decît +1 sau —1. În plus, caracterele operațiilor de simetrie ale celor patru reprezentări ireduc-

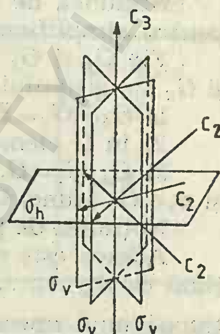


Fig. 1.8. Elemente de simetrie ale grupului D_{3h}.

Tabelul 1.13

Sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului punctual D_{3h}

D_{3h}	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_h$	$2\hat{S}_3$	$3\hat{C}_2$
$\Gamma_1(A_1')$	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2(A_1'')$	1	1	1	−1	−1	−1
$\Gamma_3(A_2')$	1	1	−1	1	1	−1
$\Gamma_4(A_2'')$	1	1	−1	−1	−1	1
$\Gamma_5(E)$	2	−1	0	2	−1	0
$\Gamma_6(E'')$	2	−1	0	−2	1	0

tibile nedegenerate trebuie să fie ortogonale între ele conform teoremei e). Deci pentru cele patru reprezentări nedegenerate caracterele trebuie să fie: pentru una toate +1 și pentru celelalte trei de șase ori +1 și de șase ori —1.

În sfîrșit, pentru cele două reprezentări ce au dimensiunea doi, numărul 12 se realizează ca suma:

$$(6\cdot 0)+1^2+1^2+1^2+1^2+2^2+2^2=12$$

deci din cele 10 operații de simetrie (exceptînd pe E și σ_h), patru trebuie să aibă caracterul ± 1 și șase caractere zero. Cu aceasta, problema găsirii sistemului de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului D_{3h} este complet elucidată.

1.1.8. Produsul direct

Noțiunea de produs direct a două grupuri este utilă în primul rînd pentru simplificarea tabelului care conține grupurile punctuale.

Fie G_1 și G_2 două subgrupuri ale unui grup G. Dacă subgrupurile G_1 și G_2 ale grupului G se bucură în plus de proprietățile:

1) $G_1 \cap G_2 = E$ elementul neutru din G;

2) în G elementele lui G_1 comută cu elementele lui G_2 și reciproc;

3) $G_1 \cdot G_2 = G$, $\forall x \in G$ se poate scrie ca produs $x = x_1 \cdot x_2$ cu $x_1 \in G_1$ și $x_2 \in G_2$ atunci $G_1 \cdot G_2$ se numește *produs direct*.

Noțiunea de produs direct se poate generaliza.

Adesea este necesar să înmulțim reprezentările a două seturi de funcțiuni ca $A_1, A_2, \ldots, A_i$ notate cu $\Gamma(A)$ și $B_1, B_2, \ldots, B_j$ notate cu $\Gamma(B)$. Acțiunea unui operator de simetrie, $\hat{R}$, în bazele $\{A_1\}$și $\{B_1\}$ asupra acestora se scrie:

$$\hat{R}(A_i) = \Sigma_j a_{ji} A_j \qquad \text{și} \qquad \hat{R}(B_k) = \Sigma_l b_{lk} B_l$$

Deci acțiunea operatorului $\hat{R}$ asupra produsului va fi:

$$\hat{R}(A_i B_k) = \Sigma_j \Sigma_l a_{ji} b_{lk} A_j B_l \tag{1.26}$$

Produsul funcțiilor trebuie să formeze o reprezentare a grupului, astfel încît este posibil să se scrie:

$$\hat{R}(A_i B_k) = \Sigma_j \Sigma_l C_{jl,\, ik} (A_j B_l)$$

Caracterul decurge din suma elementelor diagonale ale matricei:

$$\chi_{R(AB)} = \Sigma_l \Sigma_k C_{ik,\, ik} (A_i B_k)$$

și folosind relația (1.26) (fiindcă $i=j$, $h=l$) se poate scrie:

$$\chi_{R(AB)} = \Sigma_i \Sigma_k a_{ii} b_{kk} (A_i B_k) = \chi_{R(A)} \chi_{R(B)}$$

Astfel, caracterul produsului direct, pentru un operator $\hat{R}$ dat, este în mod simplu egal cu produsul caracterelor reprezentărilor A și B pentru aceleași operații:

$$\chi_{R\ (\text{produs direct})} = \chi_{R(A)} \chi_{R(B)}$$

Pentru exemplificare se poate arăta că în grupul S_{2n} pentru $n = 4p+2$ se pot distinge două subgrupuri. Acestea sînt subgrupul C_{2p+1} și subgrupul C_i. Elementele sau operațiile primului subgrup sînt: $\hat{C}_{2p+1}$, $\hat{C}^2_{2p+1}$, $\hat{C}^3_{2p+1}$, ..., $\hat{C}^{2p}_{2p+1}$, $\hat{E}$, iar ale lui C_i sînt $\hat{i}$ și $\hat{E}$. Rezultă relația:

$$\hat{C}_{2p+1} \cap \hat{C}_i = \hat{E}$$

Operațiile E și i comută în S_{2n} cu oricare din operațiile lui C_{2p+1}. De asemenea, toate elementele grupului S_{2n} se pot obține fie din compunerea lui $\widehat{E}$ cu elementele sau operațiile lui C_{2p+1}, fie din compunerea lui i cu acestea. Cîteva produse directe de grupuri se observă în tabelul 1.14. Ținînd seama de cele de mai sus, în tabelele din Anexa 1 nu se

Tabelul 1.14

Produse directe de grupuri

Grupul G	Grupul G_1	Grupul G_2	Produs direct	Obținut
S_{2n}	C_{2p+1}	C_i	$S_{4p+2}=C_{2p+1}C_i$	$S_{2n}=C_{2p+1}i$
D_{2ph}	D_{2p}	C_i	$D_{2ph}=C_{2p}C_i$	
D_{nh}	D_n	C_s	$D_{nh}=D_nC_s$	$D_{nh}=D_ni$
D_{nd}	D_n	C_i	$D_{nd}=D_n\cdot C_i$	
T_h	T	C_i	$T_h=T\cdot C_i$	
O_h	O	C_i	$O_h=O\cdot C_i$	$O_h=O\cdot i$
Y_n	Y	C_i	$Y_n=Y\cdot C_i$	
$D\infty h$	$C\infty h$	C_i	$D\infty h=C\infty h\cdot C_i$	
K_n	K	C_i	$K_n=K\cdot C_i$	

vor mai prezenta tabelele de caractere ale reprezentărilor ireductibile ale grupurilor care se pot obține ca produs direct al altor două subgrupuri.

Noțiunea de produs direct este foarte importantă la evaluarea integralelor moleculare [19]. Integrala

$$I=\langle\psi_A|F|\psi_B\rangle \tag{1.27}$$

(unde ψ_A și ψ_B formează o bază de funcții pentru reprezentările ireductibile ale unui grup, iar F este un operator hermitic) este diferită de zero numai dacă ea este invariantă la toate operațiile de simetrie ale grupului. Aceasta este o generalizare a faptului că integrala:

$$\int_{-a}^{a} f(x)g(x)\mathrm{d}x,$$

este diferită de zero numai dacă $f(x)$ și $g(x)$ sînt amîndouă funcții pare de x sau ambele funcții impare de x, adică $f(x)$ și $g(x)$ trebuie să aparțină la aceeași reprezentare a grupului punctual C_i.

Deoarece valoarea integralei reprezintă o suprafață, este necesar ca această suprafață să rămînă invariantă la orice operație de simetrie a grupului. Aceasta este adevărat numai dacă produsul direct al reprezentărilor ireductibile la care aparține $f(x)$ și $g(x)$ conține reprezentarea ireductibilă A_g (total simetrică). Se poate spune, de asemenea, că valoarea oricărei integrale care reprezintă o mărime reală, o cantitate măsurabilă, trebuie să fie independentă de notarea arbitrară a componentelor sistemului.

Deci integrala I de mai sus este diferită de zero numai dacă produsul direct $\Gamma_A\Gamma_F\Gamma_B$ conține reprezentarea ireductibilă A_1 (sau A_{1g}). Aceasta este adevărat dacă produsul $\Gamma_A\Gamma_B$ conține pe Γ_F. Dacă Γ_F este hamiltonianul (totdeauna A_1 sau A_{1g}) este necesar ca $\Gamma_A=\Gamma_B$ pentru ca integrala 1.27 să fie diferită de zero.

1.1.9. Notația grupurilor punctuale

Notația grupurilor de simetrie se face după *sistemul Schöenflies*, după *sistemul internațional* sau după *sistemul complet*. În această lucrare notația grupurilor de simetrie se va face după *sistemul Schöenflies*. Diferitele grupuri punctuale se pot dezvolta din grupuri simple care posedă numai simetrie de rotație prin adaos de plane de reflexie etc. și înmulțirea operatorilor spre a genera toți operatorii posibili ai grupului.

Dintre grupurile C_n, C_{nh}, C_{nv} să analizăm mai în detaliu pe al doilea. Grupurile C_{nh} conțin n operatori de rotație și cei n operatori care reprezintă multiplicarea rotației cu $\hat{\sigma}_h$. Astfel, avem:

$$\hat{C}_n,\ \hat{C}_n^2,\ \hat{C}_n^3, \cdots,\ \hat{C}_n^n \equiv \hat{E},\ \hat{C}_n\hat{\sigma}_h \equiv \hat{S}_n,\ \hat{C}_n^2\ \hat{\sigma}_h,\ \hat{C}_n^3\ \hat{\sigma}_h, \cdots,\ \hat{\sigma}_h$$

Dacă n este par operatorul $\hat{C}_n^{n/2} = \hat{C}_2$ și grupul C_{nh} trebuie să conțină și pe $\hat{C}_2\hat{\sigma}_h = \hat{S}_2 = \hat{i}$, un centru de inversie. Dacă n este impar operatorii de simetrie ai grupului C_{nh} pot fi generalizați,

$$\hat{S}_n,\ \hat{S}_n^2,\ \hat{S}_n^3, \cdots,\ \hat{S}_n^n \equiv \hat{\sigma}_h,\ \hat{S}_n^{n+1}, \cdots,\ \hat{S}_n^{2n} \equiv \hat{E}$$

Grupurile D_n, D_{nh}, D_{nd} sînt cele care conțin pe lîngă o axă de ordinul n cel puțin încă o axă de ordinul doi. Astfel, de exemplu, grupurile D_{nh} se obțin din D_n prin multiplicare cu $\hat{\sigma}_h$. Combinarea lui $\hat{\sigma}_h$ cu axele C_2 generează plane σ_v. Dacă n este par vor fi $\frac{1}{2}n\sigma_v$ și $\frac{1}{2}n\sigma_v'$ plane și dacă n este impar avem $n\sigma_v$ elemente într-o clasă. Ca și în cazul grupurilor C_{nh} cînd n este impar, grupurile D_{nh} nu au centru de simetrie, dar cînd n este par ele au centru de simetrie.

Pentru n par avem:

$$\hat{E},\ 2\hat{C}_n,\ 2\hat{C}_n^2, \cdots,\ \hat{C}_n^{n/2} \equiv \hat{C}_2,\ \frac{1}{2}n\hat{C}_2',\ \frac{1}{2}n\hat{C}_2'',\ \hat{\sigma}_h,\ 2\hat{S}_n,\ 2\hat{C}_n^2\hat{\sigma}_h, \cdots,\ \hat{i},\ \frac{1}{2}n\hat{\sigma}_v,\ \frac{1}{2}n\hat{\sigma}_i'.$$

Pentru n impar avem:

$$\hat{E},\ 2\hat{C}_n,\ 2\hat{C}_n^2, \ldots,\ 2\hat{C}_n^{1/2(n-1)},\ n\hat{C}_2',\ \hat{\sigma}_h,\ 2\hat{S}_n,\ 2\hat{S}_n^3, \ldots,\ 2\hat{S}_n^{n-2},\ n\hat{\sigma}_v.$$

Numărul claselor, de exemplu al grupului D_{nh}, este egal cu dublul numărului de clase din grupul D_n. Jumătate coincid cu clasele grupului D_n. Celelalte clase sînt: pentru n impar de forma $n=2p+1$, avem clasa reflexiilor în plane verticale σ_v; apoi există p clase ale transformărilor de rotație, urmată de inversie $\hat{S}_n^k$ și $\hat{S}_n^{-k}$ și, în sfîrșit, clasa de reflecție în planul σ_h.

Grupurile S_n, S_{nh}, S_{nv} conțin axe improprii de rotație. Ca și mai sus, de exemplu, grupurile S_{nh} sînt generate de grupurile S_n. Cînd n este impar S_n are deja un plan σ_h și $C_n^x = S_n^{2x}$, și este identic cu C_{nh}, astfel încît S_{nh} este identic cu C_{nh}. Cînd n este par operatorii unui grup S_{nh} vor fi cei ai lui S_n plus aceeași operatori multiplicați cu $\hat{\sigma}_h$. Operatorul $\hat{S}_n^x$ este ace-

lași cu $\hat{C}_n^x$ cînd x este par, însă este egal cu $\hat{C}_n^x\,\hat{\sigma}_h$, cînd x este impar. Multiplicarea cu $\hat{\sigma}_h$ furnizează operatorul $\hat{C}_n^x\,\hat{\sigma}_h^2 \equiv \hat{C}_n^x$ Grupurile S_{nh} sînt identice cu cele C_{nh} pentru orice n.

Grupurile C_{ni}, D_{ni} și S_{ni} se pot forma prin combinarea rotațiilor cu reflexii, sau altfel spus, sînt generate de grupurile de rotație (C_n, S_n, D_n) și operatorul de inversie (tabelul 1.15).

Tabelul 1.15

Identitatea unor grupuri

Grup i	n	Identic cu
C_{ni}	par	C_{nh}
	impar	S_{2n}
D_{ni}	par	D_{nh}
	impar	D_{nd}
S_{ni}	par	$\frac{1}{2}n$ par C_{nh}
		$\frac{1}{2}n$ impar S_{2n}
	impar	C_{2nh}

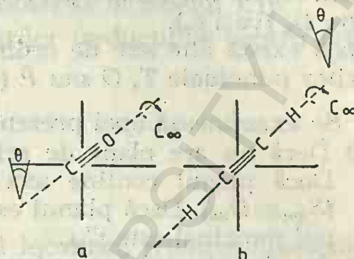


Fig. 1.9. Exemple de molecule cu simetrie cilindrică:
a — monoxid de carbon; *b* — acetilenă.

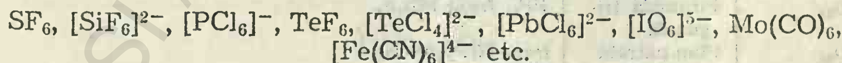
Multe molecule simple au o axă cilindrică de simetrie în jurul căreia se poate face o rotație cu un unghi oarecare. Aceste grupuri, numite *continue*, sînt:

$$C_\infty(\hat{E},\ \hat{C}_x,\ -\hat{C}_x),\ C_{\infty v}(\hat{E},\ 2\hat{C}_x,\ \hat{\sigma}_v,\ \text{fig } 1.9,\ a),\ D_\infty\ (\hat{E},\ 2\hat{C}_x,\ \hat{C}_2)$$

$$\text{și } D_{\infty v}(\hat{E},\ 2\hat{C}_x,\ \hat{C}'_2,\ \hat{i},\ 2\hat{i}\hat{C}_x) = 2\hat{S}_{2x(x+2)}\ \hat{\sigma}_v,\ (\text{fig. } 1.19,\ b) \text{ unde}$$

$$x = \frac{360}{\theta} \quad \text{și} \quad \frac{2x}{x+2} = \frac{360}{180+\theta}$$

În sfîrșit, menționăm grupurile tetraedrice (T, T_d și T_i). Operatorii de simetrie ai grupului T_d sînt: $\hat{E}$, $8\hat{C}_3$, $6\hat{\sigma}_d$, $3\hat{C}_2$, $6\hat{S}_4$. Grupurile cubice sau octaedrice sînt: O și O_h (O_i). Grupul octaedric posedă următoarele operații de simetrie: $\hat{E}$, $6\hat{C}_4$, $8\hat{C}_3$, $3\hat{C}_2$, $6\hat{C}'_2$, $\hat{i}$, $6\hat{S}_4$, $8\hat{S}_6$, $3\hat{\sigma}_h$, $6\hat{\sigma}_v$ în total 48 de operații de simetrie. Molecule sau ioni octaedrici sînt:


SF_6, $[SiF_6]^{2-}$, $[PCl_6]^-$, TeF_6, $[TeCl_4]^{2-}$, $[PbCl_6]^{2-}$, $[IO_6]^{5-}$, $Mo(CO)_6$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ etc.

1.1.10. Determinarea grupului punctual al unei molecule

a) Prima întrebare este *dacă molecula are axe de rotație*. Dacă nu are, aceasta poate avea un plan de reflexie (C_{1h}) sau un centru de simetrie ($C_i \equiv S_2$). Dacă nu are nici un element de simetrie aparține grupului C_1.

Cînd molecula posedă trei axe binare perpendiculare reciproc aparține grupului D_{2v}, cînd conține patru axe ternare aparține grupului T, cînd conține trei axe cuaternare mutual perpendiculare aparține grupului O și cînd conține șase axe de ordinul cinci aparține grupului P. Se va vedea dacă axa principală de rotație C_n coincide cu o axă improprie de rotație (S_{2n}).

b) Dacă nu există altă axă în afară de axa principală, grupul punctual este C_n, dacă axa principală coincide cu poziția unui operator S_{2n}. În caz contrar, grupul punctual este S_{2n} (vezi c_1).

Dacă există axe binare perpendiculare pe axa principală grupul punctual este D_n (vezi c_2).

Dacă există alte axe de ordin mai mare decît doi, molecula aparține grupurilor punctuale T, O sau P (vezi c_3).

c) Se examinează apoi prezența planelor de reflexie:

c_1) Dacă nu are plane de reflexie, grupul punctual este C_n sau S_{2n}. Dacă planul conține axa principală grupurile sînt C_{nv} sau S_{2nv} ($S_{2nv} \equiv D_{nd}$). Dacă planul este perpendicular pe axa principală, grupul punctual este C_{nh}.

c_2) În absența oricărui plan de reflexie, grupul punctual este D_n. Dacă planul de reflexie este perpendicular la axa principală, grupul punctual este D_{nh} (un astfel de grup are σ_v). Dacă nu există plan σ_h, dar există plane de reflexie care conțin axa principală și bisectează orice unghi dintre două axe de ordinul n care sînt perpendiculare la axa principală (adică plane σ_d), atunci molecula aparține grupului D_{nd}.

c_3) Planele de reflexie nu există pentru grupurile T, O sau P. Dacă este prezent un centru de simetrie, grupul poate fi T_h, O_h sau P_h. În aceste cazuri planele σ_h nu sînt totdeauna perpendiculare la axa de ordinul cel mai înalt.

Tabelul 1.16

Exemple de molecule care aparțin unor grupuri punctuale

Grup punctual	Forma	Molecula
O_h	Octaedrică	SF_6, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[PtCl_6]^{2-}$, $[PCl_6]^-$
T_d	Tetraedrică	CH_4, $[R_4N]^+$, $ZnCl_4^{2-}$
D_{6h}	Hexagonală	C_6H_6
D_{4h}	Plan-pătrată	$[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[PtCl_4]^{2-}$
D_{4h}	Octaedrică	*trans*- $NiPy_4Cl_2$
D_{3h}	Plan-trigonală	BF_3, CO_3^{2-}, NO_3^-
D_{3h}	Piramidă trigonală	PF_5, *trans*-PCl_3F_2
D_{2h}	Plan-pătrată	*trans*-$NiPy_2(NCS)_2$
C_{4v}	Octaedrică	$Mn(CO)_5I$, SF_5Cl
C_{3v}	Piramidală	NH_3, PCl_3
C_{3v}	Tetraedrică	$CHCl_3$, $POCl_3$
C_{2v}	Formă de V	H_2O, SO_2
C_{2v}	Octaedrică	*cis*-$NiPy_4Cl_2$
C_{2v}	Plan-pătrată	*cis*-$NiPy_2(NCS)_2$
C_{2v}	Tetraedrică	$NiPy_2I_2$

Dacă un grup de tipul T are plane de reflexie dar nu are centru de simetrie, grupul punctual este T_d.

Celelalte sisteme notează o rotaţie C_n cu n, de exemplu C_4 cu 4.

Rotaţii urmate de reflexii se notează cu o bară deasupra lui n care indică transformarea S_{2n}. Astfel de exemplu S_4 se notează $\overline{2}$. Reflexia se notează cu m pe cînd reflexia într-un plan perpendicular pe axa n se notează cu n/m. În acest sens grupul O_h se notează în sistemul internaţional $m\overline{3}m$ şi în cel complet $4/m\ \overline{3}\ 2/m$. Cîteva exemple de molecule care aparţin diferitelor grupuri punctuale se observă în tabelul 1.16.

Tabelele de caractere ale reprezentărilor ireductibile pentru grupurile punctuale sînt date în anexa 1.

1.2. Principiul dirijării valenţelor

Atît metoda perechilor de electroni localizaţi (Heitler-London), cît şi metoda orbitalelor moleculare (Hund-Mulliken) permit explicarea principiului dirijării valenţelor.

Principala preocupare a acestui capitol va fi *explicarea valenţei dirijate prin intermediul orbitalelor pure şi al orbitalelor hibride.*

În cele ce urmează se va acorda o atenţie deosebită utilizării teoriei grupurilor în acest sens.

Valorile proprii ale energiei stărilor staţionare ale atomului de hidrogen se află rezolvînd ecuaţia cu valori şi vectori proprii:

$$\hat{H}\psi=\varepsilon\psi \qquad (1.28)$$

În cadrul aproximaţiei *Born-Oppenheimer* (Factorizarea funcţiei de undă totală în funcţie de undă dependentă de coordonatele electronului şi cea dependentă de coordonatele centrului de greutate), admiţînd că centrul de greutate al atomului este un nucleu presupus fix, ecuaţia lui *Schrödinger* se reduce la:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2-\frac{1}{r}\right)\psi=\varepsilon\psi$$

unde ε este energia electronică într-o stare staţionară. Scriind pe ∇^2 în coordonate sferice şi introducînd operatorul vectorial al pătratului momentului cantităţii de mişcare orbitală, se poate arăta, că:

$$\hat{H}\hat{\vec{M}}^2=\hat{\vec{M}}^2\hat{H}$$

Din comutabilitatea celor doi operatori rezultă că ei admit un sistem comun de vectori proprii (funcţii proprii). Deoarece $\hat{H}$ comută cu $\hat{\vec{M}}^2$ şi cu proiecţia sa pe axa z adică cu $\hat{\vec{M}}_z$ rezultă că putem scrie:

$$\psi(r, \theta, \varphi)=R(r)Y_l^{m_l}(\theta, \varphi)$$

ceea ce permite o separare a variabilelor ecuației (1.28) scrisă în coordonatele polare. Rezolvînd partea radială [20] se obține pentru $R(r)$ expresia:

$$R(r)=-\left\{\left(\frac{2}{n\,\alpha_0}\right)^3\cdot\frac{(n-l-1)\,!}{2n\,[(n+l)\,!]^3}\right\}^{1/2}\rho^l\,L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

unde $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ sînt polinoamele Laguerre asociate.

Pentru aflarea valorilor și vectorilor proprii, trebuie rezolvate ecuațiile valorilor proprii ale operatorului $\widehat{\vec{M}}^2$ și a proiecției sale pe direcția z adică $\widehat{\vec{M}}_z$, care sînt:

$$\begin{aligned}\widehat{\vec{M}}^2 Y_l^{m_l}(\theta,\varphi)&=l\,(l+1)\,Y_l^{m_l}(\theta,\varphi)\\ \widehat{M}_z Y_l^{m_l}(\theta,\varphi)&=m_l Y_l^{m_l}(\theta,\varphi)\end{aligned}\tag{1.29}$$

Operatorii $\widehat{\vec{M}}^2$ și $\widehat{M}_z$ comută între ei, deci au același sistem de funcții proprii. Soluțiile ecuației (1.29) verifică relațiile:

$$\widehat{M}_+ + Y_l^{m_l}=\sqrt{l(l+1)-m_l(m_l+1)}\;Y_l^{m_l+1}$$

$$\overline{M}_- + Y_l^{m_l}=\sqrt{l(l+1)-m_l(m_l-1)}\;Y_l^{m_l-1}$$

unde $\widehat{M}_+=\widehat{M}_x+i\widehat{M}_y$ și $\widehat{M}_-=\widehat{M}_x-i\widehat{M}_y$ și $<Y_l^{m_l}, Y_{l'}^{m_l'}>=\delta_{ll'}\,\delta_{m_l m_l'}$

Expresia armonicelor sferice este cunoscută:

$$Y_l^{m_l}(\theta,\varphi)=\Theta_{l,\,m_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)$$

$$\text{unde }\ \Theta_{l,\,m_l}(\theta)=(-1)^{\frac{m_l+|m_l|}{2}}\left[\frac{(2l+1)\,(l-|m_l|)\,!}{2(l+|m_l|)\,!}\right]P_l^{m_l}(\cos\theta)$$

și

$$\Phi_{m_l}(\varphi)=\frac{1}{(2\pi)^{1/2}}\cdot e^{im_l\varphi}$$

unde $P_l^{m_l}(\cos\theta)$ reprezintă *polinoamele lui Legendre.*

Reprezentări grafice pentru $Y_l^{m_l}(\theta,\varphi)$ sînt dificile deoarece unele funcții de acest tip sînt imaginare. Se obișnuiește ca în locul armonicelor sferice imaginare să se folosească combinații liniare ale acestora. Astfel luînd:

$$Y_1^1(\theta,\varphi)=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\,e^{i\varphi}=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\,(\cos\varphi+i\sin\varphi)$$

$$Y_1^{-1}(\theta,\varphi)=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\,e^{-i\varphi}=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\,(\cos\varphi-i\sin\varphi)$$

Tabelul 1.17

Funcţii proprii hidrogenoide

ψ_{nlm}	(n, l)	$\psi = R_{nl} Y_{lm}(\theta, \varphi) = R_{nl} P_l^m(\cos\theta) e^{\pm im\varphi}$	$\psi = R_{nl} Y_{lm}(\theta, \varphi)$ real	$(nl)_{x, y, z}$	$f(x, y, z)$	$\lvert P_l^m(\cos\theta)^2 \rvert = \lvert \theta_{lm} \rvert^2$
1	2	3	4	5	6	7
ψ_{100}	(1s)	$R_{10} = \sqrt{\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{1}{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}} R_{10}$	(1s)	$A_{10} R_1(r)$	$\frac{1}{2}$
ψ_{200}	(2s)	$R_{20} \sqrt{\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{1}{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}} R_{20}$	(2s)	$A_{20} R_2(r)$	$\frac{1}{2}$
ψ_{210}	(2p)	$R_{21} \sqrt{\frac{3}{2}} \cos\theta \sqrt{\frac{1}{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}} R_{21} \sqrt{3} \cos\theta$	$(2p_z)$	$A_{21} R_2(r) \cdot \frac{1}{r} \cdot z \simeq z$	$\frac{3}{2} \cos^2\theta$
ψ_{211}	(2p)	$R_{21} \sqrt{\frac{3}{4}} \sin\theta \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{i\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}} R_{21} \sqrt{3} \sin\theta \cos\varphi$	$(2p_x)$	$A_{21} R_2(r) \cdot \frac{1}{r} \cdot x \simeq x$	$\frac{3}{4} \sin^2\theta$
ψ_{21-1}	(2p)	$R_{21} \sqrt{\frac{3}{4}} \sin\theta \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{-i\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}} R_{21} \sqrt{3} \sin\theta \sin\varphi$	$(2p_y)$	$A_{21} R_2(r) \cdot \frac{1}{r} \cdot y \simeq y$	$\frac{3}{4} \sin^2\theta$
ψ_{300}	(3s)	$R_{30} \sqrt{\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{1}{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}} R_{30}$	(3s)	$A_{30} R_3(r)$	$\frac{1}{2}$
ψ_{310}	(3p)	$R_{31} \sqrt{\frac{3}{2}} \cos\theta \sqrt{\frac{1}{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}} R_{31} \sqrt{3} \cos\theta$	$(3p_z)$	$A_{31} R_3(r) \cdot \frac{1}{r} \cdot z \simeq z$	$\frac{3}{2} \cos^2\theta$
ψ_{311}	(3p)	$R_{31} \sqrt{\frac{3}{4}} \sin\theta \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{i\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}} R_{31} \sqrt{3} \sin\theta \cos\varphi$	$(3p_x)$	$A_{31} R_3(r) \cdot \frac{1}{r} \cdot x \simeq x$	$\frac{3}{4} \sin^2\theta$
ψ_{31-1}	(3p)	$R_{31} \sqrt{\frac{3}{4}} \sin\theta \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{-i\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}} R_{31} \sqrt{3} \sin\theta \sin\varphi$	$(3p_y)$	$A_{31} R_3(r) \cdot \frac{1}{r} \cdot y \simeq y$	$\frac{3}{4} \sin^2\theta$

Tabelul 1.17 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7
ψ_{320}	$(3d)$	$R_{32}\sqrt{\frac{5}{8}}(3\cos^2\theta-1)\sqrt{\frac{1}{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}R_{32}\sqrt{\frac{1}{4}}(3\cos^2\theta-1)$	$(3d_{z^2})$	$A_{32}R_3(r)\cdot$ $\cdot\frac{1}{2\sqrt{6}r^2}(3z^2-r^2)\simeq z^2$	$\frac{5}{8}(3\cos^2\theta-1)^2$
ψ_{321}	$(3d)$	$R_{32}\sqrt{\frac{15}{4}}\cos\theta\sin\theta\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\,e^{-i\varphi}$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}R_{32}\sqrt{3}\cos\theta\sin\theta\cos\varphi$	$(3d_{xz})$	$A_{32}R_3(r)\cdot\frac{1}{r^2}xz\simeq xz$	$\frac{15}{4}\sin^2\theta\cos^2\theta$
ψ_{32-1}	$(3d)$	$R_{32}\sqrt{\frac{15}{4}}\cos\theta\sin\theta\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\,e^{-i\varphi}$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}R_{32}\sqrt{3}\cos\theta\sin\theta\sin\varphi$	$(3d_{yz})$	$A_{32}R_3(r)\cdot\frac{1}{r^2}yz\simeq yz$	$\frac{15}{4}\sin^2\theta\cos^2\theta$
ψ_{322}	$(3d)$	$R_{32}\sqrt{\frac{15}{16}}\sin^2\theta\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\,e^{2i\varphi}$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}R_{32}\sqrt{\frac{3}{4}}\sin^2\theta\cos 2\varphi$	$(3d_{x^2-y^2})$	$A_{32}R_3(r)\cdot\frac{1}{2r^2}\cdot$ $\cdot(x^2-y^2)\simeq x^2-y^2$	$\frac{15}{16}\sin^2\theta$
ψ_{32-2}	$(3d)$	$R_{32}\sqrt{\frac{15}{16}}\sin^2\theta\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\,e^{-2i\varphi}$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}R_{32}\sqrt{\frac{3}{4}}\sin^2\theta\sin 2\varphi$	$(3d_{xy})$	$A_{32}R_3(r)\cdot\frac{1}{2r^2}\cdot 2xy\simeq xy$	$\frac{15}{16}\sin^2\theta$

și normînd aceste funcții, înseamnă a le înmulți cu $1/\sqrt{2}$. Adunîndu-le apoi se obține:

$$Y_1^{\cos\varphi}=Y_1^1+Y_1^{-1}=\sqrt{2}\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\cos\varphi=\sqrt{2}\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\cdot\frac{x}{r}=kx$$

$$Y_1^{\sin\varphi}=i(Y_1^{-1}-Y_1^1)=\sqrt{2}\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\sin\varphi=\sqrt{2}\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\cdot\frac{y}{r}=ky$$

Atît $Y_1^{\cos\varphi}$ cît și $Y_1^{\sin\varphi}$ sînt soluții ale ecuației lui *Schrödinger*. Orbitale atomice reale se pot găsi și pentru alte cazuri. Se obțin în acest mod funcții de undă reale date în tabelul 1.17, coloanele 4 și 6.

Aceste funcții sînt ortonormate. Condiția de normare este:

$$\int_0^{\pi}d\theta\int_0^{2\pi}d\varphi\sin\theta\,\theta_{l,m}^2(\theta,\varphi)=1$$

și pentru $2p_x$ se scrie

$$\int_0^{\pi}d\theta\int_0^{2\pi}d\varphi\sin\theta\left(\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\sin\theta\cos\varphi\right)^2=\frac{3}{4\pi}\int_0^{\pi}\sin^3\theta\,d\theta\int_0^{2\pi}\cos^2\varphi\,d\varphi=$$

$$=\frac{3}{3\pi}\cdot\frac{4}{3}\pi=1$$

Condiția de ortogonalitate este:

$$\int_0^{\pi}\sin\theta\,d\theta\int_0^{2\pi}\varphi\theta_{l,m}\cdot\theta_{l'm'}=0$$

care pentru $2p_x$ și $2p_y$, ca exemplu, devine:

$$\int_0^{\pi}\sin\theta\,d\theta\int_0^{2\pi}d\varphi\left(\frac{\sqrt{3}}{2\pi}\sin\theta\cos\varphi\right)\left(\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\sin\theta\sin\varphi\right)=$$

$$=\frac{3}{4\pi}\int_0^{\pi}\sin^3\theta\,d0\int_0^{2\pi}\cos\varphi\,\sin\varphi\,d\varphi=\frac{3}{4\pi}\cdot\frac{4}{3}\cdot0=0$$

Un alt mod de exprimare a funcțiilor ψ_{nlm} în coordonate sferice este conținut în tabelul 1.18, unde $\rho=2\alpha r=\left(\frac{Z}{r_0}\right)^{3/2}$, $\alpha=Z/na_0$, $\sigma=n\alpha r=Zr/a_0=$ $=1/2n\rho$ și $a_0=r_0$. În acest mod funcțiile ψ_{nlm} pot fi definite în raport cu variabila ρ sau σ.

Tabelul 1.18

Funcțiile ψ_{nlm} în coordonate sferice

ψ_{nlm}	n	l	m	$\psi_{nlm}(\sigma)$	$\psi_{nlm}(\rho)$
ψ_{100}	1	0	0	$\sqrt{\frac{1}{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\rho e^{-Zr/r_0}$
ψ_{200}	2	0	0	$\sqrt{\frac{1}{16\cdot 2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(2-\sigma)e^{-\frac{\sigma}{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{32\pi}}\rho\,[2-(Zr/r_0)]\,e^{-Zr/2r_0}$
ψ_{211}	2	1	1	$\sqrt{\frac{1}{16\cdot 2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma e^{-\frac{\sigma}{2}}\sin\theta\cos\varphi$	$\frac{1}{\sqrt{32\pi}}\rho r e^{-Zr/2r_0}\sin\theta\cos\varphi$
ψ_{210}	2	1	0	$\sqrt{\frac{1}{16\cdot 2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma e^{-\frac{\sigma}{2}}\sin\theta\sin\varphi$	$\frac{1}{\sqrt{32\pi}}\rho r e^{-Zr/2r_0}\cos\theta$
ψ_{21-1}	2	1	−1	$\sqrt{\frac{1}{16\cdot 2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma e^{-\frac{\sigma}{2}}\cos\theta$	$\frac{1}{\sqrt{32\pi}}\rho r e^{-Zr/2r_0}\sin\theta\sin\varphi$

1.2.1. Funcții radiale. Probabilitatea de distribuție radială

Funcția $R(\rho)$ poate fi reprezentată grafic. Pentru $l=0$ și primele valori ale lui n, neglijînd dimensiunile relative ale funcțiilor radiale, reprezen-

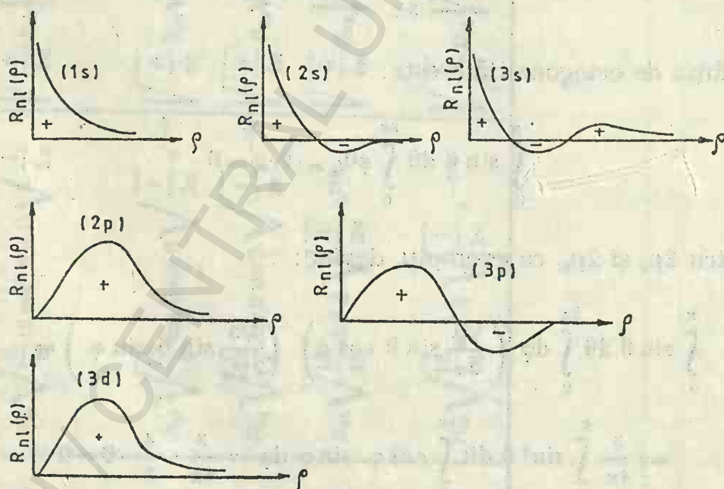


Fig. 1.10. Reprezentarea grafică a unor funcții radiale.

tarea grafică a acestora se observă în figura 1.10.

În aceste grafice se observă scăderea numărului de noduri pe măsură ce l crește de la $l=0$ la $l=2$, ca o consecință directă a soluției ecuației de undă a atomului de hidrogen.

Un calcul explicit pentru exemplificare se face pentru ψ_{2p_z} scrisă sub forma:

$$\psi_{2p_z} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{\rho}{2\sqrt{6}} e^{-\rho/2} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{3}} \cos\theta = \frac{1}{K} \rho e^{-\rho/2} \cos\theta$$

Valorile ρ care se reprezintă în coordonate sferice în direcţia θ se obţin cu $K=0{,}1$, din relaţia:

$$\frac{0{,}1}{\cos\theta} = \rho e^{-\rho/2}$$

Acestea sînt conţinute în tabelul 1.19, pe baza căruia se obţine graficul din figura 1.11, care se vede că coincide cu unul din exemplele date în figura 1.10.

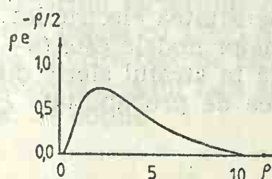


Fig. 1.11. Reprezentarea grafică a funcţiei $\rho e^{-\rho/2}$ în funcţie de ρ.

Tabelul 1.19

Valorile lui ρ şi $\rho - \sigma/2$

ρ	$\rho e^{-\rho/2}$
0,0	0,000
0,5	0,389
1,0	0,607
1,5	0,709
2,0	0,736
2,5	0,716
3,0	0,669
4,0	0,541
5,0	0,410
7,0	0,211
9,0	0,100
10,0	0,067

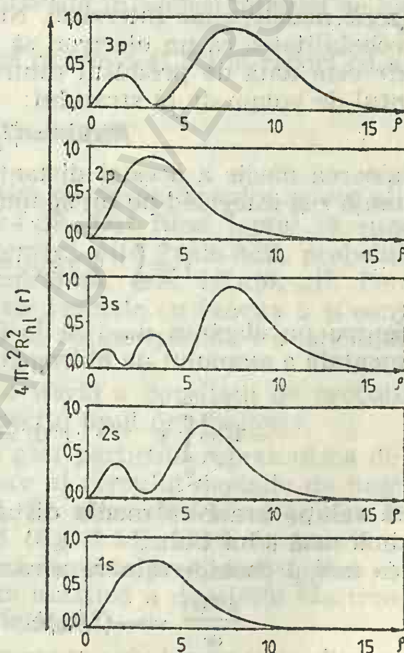


Fig. 1.12. Reprezentarea funcţiilor de distribuţie radială pentru orbitalele 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s* şi 3*p* ale atomului de hidrogen.

Amintindu-ne semnificaţia lui $|\psi|^2$ ca densitate de probabilitate, de existenţă a electronului, rezultă că reprezentînd pe $|\psi|^2$ într-un spaţiu fizic tridimensional, obţinem distribuţia densităţii de sarcină în jurul nucleului.

Din soluţia ecuaţiei lui Schrödinger se poate determina localizarea electronului în atom, probabilitatea de localizare fiind exprimată cantitativ prin pătratul funcţiei de undă $|\psi|^2$.

Probabilitatea de a găsi electronul, fără a ține seama de direcție (θ, φ), se află integrînd funcția $R_{n\,l}^2(r)$ asupra variabilelor unghiulare:

$$D(r)=\int_{\varphi=0}^{2\pi}\int_{\theta=0}^{\pi} R^2(r)r^2\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}r=$$

$$=2\pi\int_0^{\pi} R^2(r)r^2\sin\theta\mathrm{d}\theta=-2\pi R^2(r)r^2\cos\theta\Big|_0^{\pi}=$$

$$=-2\pi(-2)R^2(r)r^2=4\pi R^2(r)r^2$$

Cantitatea $D(r)=4\pi R^2r^2$ se numește *funcție radială de distribuție*. Reprezentată grafic pentru cîteva stări ale atomului de hidrogen se observă în figura 1.12. Distribuția radială prezintă maxime și minime. Se poate trage concluzia că o orbitală *ns* poate fi vizualizată ca o minge în jurul nucleului cu $n-1$ pături concentrice în care densitatea electronică scade mult (zone nodale, zone interzise). Numărul zonelor nodale este $(n-l-1)$.

Probabilitatea ca un electron să se găsească în stratul sferic dintre r și $r+\mathrm{d}r$ este dată de produsul dintre densitatea de probabilitate $P(r)$ și elementul de volum $\mathrm{d}v$ al stratului:

$$P(r)\mathrm{d}v=|R_{nl}(r)|^2r^2\mathrm{d}r$$

Valoarea medie a acestei distanțe se obține înmulțind probabilitatea cu distanța r și integrînd pe tot spațiul, ceea ce se poate scrie:

$$\bar{r}=\int \psi^* r\psi\mathrm{d}v=\int_0^{\infty}|R_{nl}(r)|^2r^3\mathrm{d}v$$

care pentru un electron $n=1$ și $l=0$, adică pentru electronul din starea fundamentală a atomului de hidrogen devine:

$$\bar{r}=4/a_0^3\int_0^{\infty} e^{-2r/a_0}\ r^3\mathrm{d}r=4/a_0^3[3!\ (a_0/2)^4]=3/2a_0$$

Această relație arată că media distanței electronului de nucleu este 3/2 din prima rază a lui Bohr.

Cea mai probabilă valoare a razei atomului de hidrogen, r, este

$$\frac{\mathrm{d}\,P(r)}{\mathrm{d}r}=-(2/a_0)e^{-2r/a_0}\ r^2+2re^{-2r/a_0}=0$$

$$re^{-2r/a_0}(2-2r/a_0)=0;\ \ 2r/a_0=2 \text{ și } a_0=r$$

adică cea mai probabilă valoare a razei este tocmai prima rază a lui Bohr.

1.2.2. Dependența unghiulară a funcțiilor de undă

Probabilitatea de a găsi o particulă, pe o sferă, se află pornind de la faptul că raza sferică r, care rămîne constantă, poate fi considerată egală cu unitatea. Probabilitatea căutată va fi:

$$P(r)\mathrm{d}s=\psi^*\psi\mathrm{d}s=\psi^*\psi\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$$

unde ds este elementul de arie al unei sfere cu raza 1. Expresia funcțiilor $\psi(\theta, \varphi)$ este

$$\psi(\theta, \varphi)=\Phi_m\theta_{lm}=A_\varphi\, e^{\pm im\varphi}\,\theta_{l,\,m}$$

Normînd funcția Φ_m se obține valoarea lui A_φ :

$$\int_0^{2\pi}\Phi_m^*\,\Phi_m d\varphi=|A_\varphi|^2\int_0^{2\pi}d\varphi=2\pi|A_\varphi|^2=1$$

sau

$$|A_\varphi|=\sqrt{\frac{1}{2\pi}}$$

deci

$$P(r)ds=\psi^*\psi ds=\frac{1}{2\pi}\,|\theta_{l,\,m}|^2\,\sin\theta d\theta d\varphi \tag{1.30}$$

Dispariția factorului care depinde de φ arată că există aceeași probabilitate (egală cu $1/2\pi$) de a găsi particula în același interval de longitudine $d\varphi$ la orice cerc de latitudine.

Datorită acestui fapt se integrează expresia (1.30) în raport cu φ între 0 și 2π. Se obține

$$\frac{1}{2\pi}\,|\theta_{l,\,m}|^2 2\pi\sin\theta d\theta$$

care reprezintă probabilitatea de a găsi particula în orice punct al sferei între cercurile cu latitudinea θ și $\theta+d\theta$. Dat fiind faptul că suprafața zonei sferice cuprinsă între aceste cercuri este $2\pi\sin\theta d\theta$, probabilitatea căutată, raportată la unitatea de suprafață, este $1/2\pi|\theta_{l,\,m}|^2$. Pentru a obține pe $|\theta_{l,\,m}|^2$ se înmulțesc produsele formate cu funcția ψ și conjugata ei ψ^* (coloana 3, tabelul 1.17) cu 2π și se obține coloana 7 a tabelului 1.17, abstracție făcînd de partea radială $R_{n,\,l}$.

Diagrama polară (distribuția pe o sferă) a densității de probabilitate electronică pentru electronii p are aspectul unui opt (haltere).

Densitatea de probabilitate de a găsi particula reprezentată de orbitala p_x pe sferă într-un punct oarecare al cercului depinde de unghiul θ dintre raza vectoare și axa verticală. Se observă deci că pentru $\theta=90°$, probabilitatea are o valoare maximă (fig. 1.13). Dacă se adoptă pentru $Y(\theta, \varphi)$ forma reală, nu cea imaginară, aceasta precizează faptul că orbitalii p_x, p_y, p_z prezintă o probabilitate maximă a densității electronice în jurul celor trei axe de coordonate carteziene.

Orbitalele hidrogenoide se pot prezenta sub forma unor diagrame de frontieră. Astfel, de exemplu, pentru orbitala $2p_x$ care poate fi reprezentată de expresia:

$$|\psi_{2p_x}|=\vec{d}=h(r)\,|\sin\theta\,\cos\varphi|$$

unde $h(r)$ poate fi aleasă ca o constantă și $\theta=90°$, se obține un grafic ca în figura 1.14. Regiunea pozitivă se obține pentru $\cos\varphi>0$ și cea negativă pentru $\cos\varphi<0$. Aceste semne nu au semnificație fizică. Reprezentarea polară a funcțiilor de undă ψ_{2p_x}, ψ_{2p_y} și ψ_{2p_z} sînt date în figura 1.15.

Se observă că funcțiile $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ sînt reprezentate în lungul axelor respective x, y, z. Distanța d variază cu direcția și este proporțională cu

$h(r)$ pentru o valoare fixă a lui r. Regiunea pozitivă semnifică faptul că $\cos \varphi > 0$ în această regiune și regiunea negativă semnifică faptul că $\cos \varphi < 0$ în această regiune. Aceste semne nu au semnificație fizică deoa-

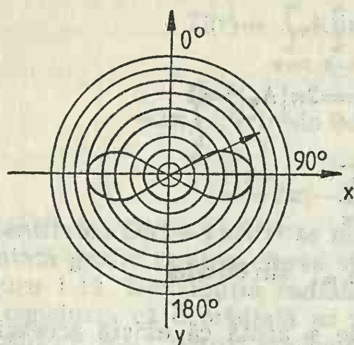


Fig. 1.13. Diagrama polară a orbitalei p_x.

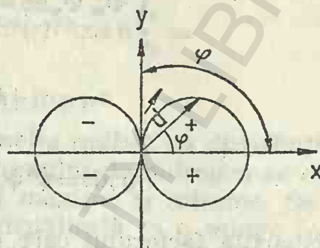


Fig. 1.14. Diagrama polară a valorii absolute a orbitalei $2p_x$ pentru $h(r)=$const.

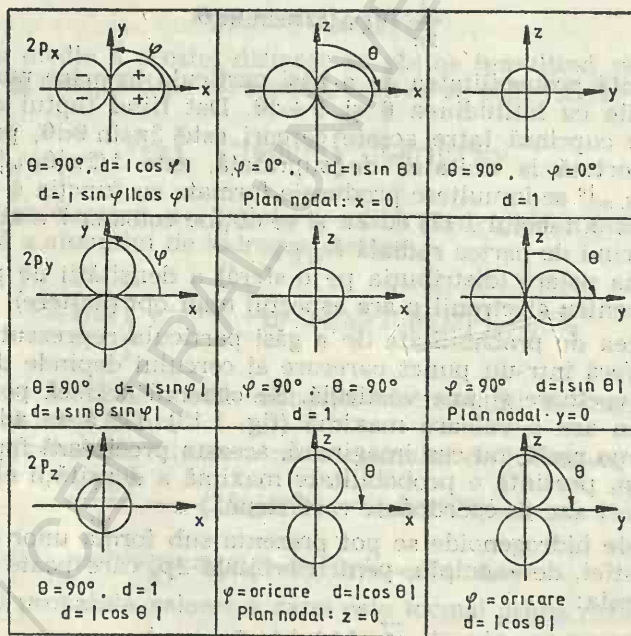


Fig. 1.15. Diagrama polară a lui $d=h(r)$, $Y(\theta, \varphi)$ pentru $h(r)=$const.

rece multiplicarea cu -1 schimbă semnul dar lasă neschimbat pe $|\psi_{2px}|^2=d^2$. Aceste semne sînt utile la luarea în considerare a proprietăților de simetrie ale orbitalelor respective în contextul discuției structurii electronice a moleculelor.

Să construim o reprezentare a pătratului lui $2p_z$. Pentru această orbitală avem expresia:

$$(2p_z)=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a}\right)^{3/2}\frac{r}{a}\,e^{-r/2a}\cos\theta$$

Funcția de undă prezintă o axă de revoluție, ceea ce este valabil și pentru densitatea electronică. În acest caz există o direcție privilegiată în spațiu. Probabilitatea de a găsi electronul la o distanță r de nucleu va fi egală cu densitatea electronică, deci cu pătratul funcției de undă:

$$(2p_z)^2=\frac{1}{32\pi}\cdot\frac{1}{a^3}\cdot\frac{r^2}{a^2}\,e^{-r/a}\cos^2\theta=h^2(r)\cos^2\theta=d^2$$

Pe axa $\theta=0$, densitatea va fi

$$\overline{D(r)}=\frac{1}{32\pi}\cdot\frac{1}{a^3}\cdot\frac{r^2}{a^2}\,e^{-r/a}$$

Aceasta va avea o valoare extremă pentru:

$$\frac{dD}{dr}=C\,r\,e^{-r/a}\left(2-\frac{r}{a}\right)=0$$

Deci pentru $r=0$ și $r=\infty$ valoarea lui D se anulează, iar pentru $r=2a$, valoarea lui D este maximă. Pentru $h^2(r)=1$, se obține o diagramă ca în figura 1.16. Deoarece $d^2\geqslant 0$, se observă că această funcție este pozitivă sau zero, cum trebuie să fie o funcție de distribuție a probabilității.

Principalele proprietăți ale funcțiilor proprii ψ_{nlm} sînt conținute în tabelul 1.20. Sînt scoase în evidență mai ales proprietățile lor direcționale.

În concluzie, atomul are o simetrie sferică pentru toate stările s, pentru care $l=0$. Pentru stările p, care au $l=1$, norul electronic capătă formă de haltere sau în secțiune de 8 sau ∞. Unul din lobi corespunde regiunii în care funcția ψ este pozitivă, iar celălalt regiunii în care funcția ψ este negativă. Funcția ψ își schimbă semnul cînd traversează o suprafață nodală, pe cînd în cazul stării 1s funcția rămîne mereu pozitivă. Există trei asemenea funcții bilobare corespunzătoare valorilor 1, 0 și —1 ale lui m, ale căror axe de simetrie sînt tocmai cele trei axe de coordonate Ox, Oy, Oz perpendiculare una pe alta. Aceste formații sînt notate $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, după axa de simetrie în jurul căreia se concentrează norul electronic. Fiecare din ele posedă cîte un plan nodal care trece prin origine, iar planele formează un sistem trirectangular.

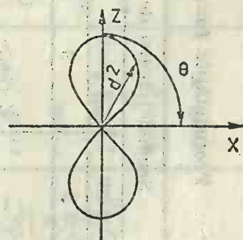


Fig. 1.16. Diagrama polară a funcției $|\psi_{2p_z}|$ pentru $h^2(r)=1$.

Pentru atomul hidrogenoid stările 2p sînt identice între ele și cu starea 2s din punct de vedere energetic.

În cazul stărilor d, caracterizate prin $l=2$, există cinci funcții de undă diferite, corespunzătoare valorilor ± 2, ± 1, 0 ale lui m, notate cu simbolurile d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}. Norii electronici prezintă formații cu patru lobi. Orientarea și formele lobilor orbitalelor 3d se observă în tabelul 1.20.

Tabelul 1.20

Proprietățile funcțiilor proprii ψ_{nlm}

$\psi_{nlm}=\psi(r,\theta,\varphi)=$ $=R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta)\Phi_m(\varphi)$	Semnul funcției de undă			Suprafețe nodale	Forma orbitalelor	Energia
	$\psi<0$	$\psi=0$	$\psi>0$			
1	2	3	4	5	6	7
$\psi_{100}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\rho\cdot e^{-Zr/a_0}$	—	$Z\cdot r/a_0>$ $>10(r>5)$	$0\leqslant r<5$	$n-l-1=0$	1s	$E_{1s}=-\frac{1}{2}e^2/a_0$
$\psi_{200}=\frac{1}{\sqrt{32\pi}}\rho[2-Z\cdot r/a_0]e^{-Zr/2a_0}$	$r>2a_0/Z$	$r=\infty$ $r=2a_0/Z$	$r<2a_0/Z$	$n-l-1=1$	2s	$E_{2s}=E_{2p_x}=E_{2p_y}=E_{2p_z}=-\frac{1}{8}\cdot\frac{e^2}{a_0}$
$\psi_{211}=\frac{1}{\sqrt{32\pi}}\rho re^{-Zr/2a_0}\sin\theta\cos\varphi$	$0<\theta<\pi$ $\frac{3\pi}{2}<\varphi<\frac{\pi}{2}$	$r=0$ $r=\infty$ $\theta=0,\pi$ $\varphi=\pi/2,$ $3\pi/2$	$0<\theta<\pi$ $0\leqslant\varphi<\pi/2$ $\frac{3\pi}{2}<\varphi\leqslant\frac{\pi}{2}$	$n-l-i=0$ $l-\|m\|=0$ (Plan vertical)	$2p_x$	
$\psi_{21-1}=\frac{1}{\sqrt{32\pi}}\rho re^{-Zr/2a_2}\sin\theta\sin\varphi$	$0<\theta<\pi$ $\pi<\varphi<2\pi$	$r=0$ $r=\infty$ $\theta=0,\pi$ $\varphi=0,\pi$	$0<\theta<\pi$ $0<\varphi<\pi$	$n-l-1=0$ $l-\|m\|=0$ Plan *xoz*	$2p_y$	
$\psi_{210}=\frac{1}{\sqrt{32\pi}}\rho re^{-Zr/2a_0}\cos\theta$	$\frac{\pi}{2}<\theta\leqslant\pi$	$r=0$ $r=\infty$ $\theta=\frac{\pi}{2}$	$0\leqslant\theta<\frac{\pi}{2}$	$1-\|m\|=0$ Plan *yox*	$2p_z$	

$\psi_{300}=\frac{1}{81\sqrt{3\pi}}\rho\left[(27-\frac{18Zr}{a_0}+\frac{2Z^2r^2}{a_0^2}\right]e^{-Zr/3a_0}$	$\frac{2a_0}{Z}<r<\frac{7a_0}{Z}$	$r=\infty$ $r=\frac{2a_0}{Z}$ $r=\frac{7a_0}{Z}$	$0<r<\frac{2a_0}{Z}$ $r>\frac{7a_0}{Z}$	$n-l-i=2$	3s
$\psi_{311}=\frac{2}{81\sqrt{2\pi}}\rho r\left[6-\frac{Zr}{a_0}\right]e^{-Zr/3a_0}\sin\theta\cos\varphi$	$r>\frac{6a_0}{Z}$ $0<\theta<\pi$ $\frac{\pi}{2}<\varphi<\frac{3\pi}{2}$	$r=0$ $r=\infty$ $r=\frac{6a_0}{Z}$ $\theta=0,\ \pi$ $\varphi=\frac{\pi}{2}$	$0<r<\frac{6a_0}{Z}$ $0<\theta<\pi$ $0\leqslant\varphi<\frac{\pi}{2}$ $\frac{3\pi}{2}<\varphi\leqslant 2\pi$	$n-l-1=1$ $\|m\|=1$ Plan yoz	$3p_x$
$\psi_{31-1}=\frac{2}{81\sqrt{2\pi}}\rho r\left[6-\frac{Zr}{a_0}\right]e^{-Zr/3a_0}\sin\theta\sin\varphi$	$r>\frac{6a_0}{Z}$ $\pi>\theta>0$ $\pi<\varphi<2\pi$	$r=0$ $r=\infty$ $r=\frac{6a_0}{Z}$ $\theta=0,\ \pi$ $\varphi=0,\ \pi$	$0<r<\frac{6a_0}{Z}$ $\pi>\theta>0$ $0<\varphi<\pi$	$n-l-1=1$ $\|m\|=1$ Plan xoz	$3p_y$

1	2	3	4	5	6	7
$\psi_{310}=\frac{2}{81\sqrt{2\pi}}\rho r\left[6-\frac{Zr}{a_0}\right]\cdot$ $\cdot e^{-Zr/3a_0}\cos\theta$	$r>\frac{6a_0}{Z}$ $\pi\geqslant\theta>\frac{\pi}{2}$	$r=0$ $r=\infty$ $r=\frac{6a_0}{Z}$ $\theta=\frac{\pi}{2}$	$0<r<\frac{6a_0}{Z}$ $0\leqslant\theta<\frac{\pi}{2}$	$n-l-1=0$ $l-\|m\|=1$ Plan xoy	$3p_z$	$E_{3s}=E_{3p_x}=E_{3p_y}=E_{3p_z}=E_{3d_{z^2}}=E_{3d_{x^2-y^2}}=E_{3d_{xy}}=E_{3d_{xz}}=E_{3d_{yz}}=-1/18\cdot 3e^2/a_0$
$\psi_{320}=\frac{1}{81\sqrt{6\pi}}\rho r^2 e^{-Zr/3a_0}\cdot$ $\cdot(3\cos^2\theta-1)$	$r>0$ $3\cos^2\theta<1$	$r=0$ $r=\infty$ $3\cos^2\theta<1$	$r>0$ $3\cos^2\theta>1$	$n-l-1=0$ $l-\|m\|=2$ Conuri nodale exterioare	$3d_{z^2}$	
$\psi_{321}=\frac{2}{81\sqrt{2\pi}}\rho r^2 e^{-Zr/3a_0}\cdot$ $\cdot\sin\theta\cos\theta\cos\varphi$	$0<\theta<\frac{\pi}{2}$ $\frac{\pi}{2}<\varphi<\pi$ $\frac{\pi}{2}<\theta<\pi$ $\frac{3\pi}{2}<\varphi<\frac{5\pi}{2}$	$r=0$ $r=\infty$ $\theta=0,\frac{\pi}{2},\pi$ $\varphi=\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}<\theta<\pi$ $\frac{\pi}{2}<\varphi<\frac{3\pi}{2}$ $0<\theta<\frac{\pi}{2}$ $\frac{3\pi}{2}<\varphi<\frac{5\pi}{2}$	$n-l-1=0$ $l-\|m\|=1$ Plan xoy	$3d_{xz}$	

$\psi_{32-1}=\frac{2}{81\sqrt{2\pi}}\rho r^2 e^{-Zr/2a_0}\cdot \sin\theta\cos\theta\sin\varphi$	$0<\theta<\frac{\pi}{2}$ $\pi<\varphi<2\pi$ $\frac{\pi}{2}<\theta<\pi$ $0<\varphi<\pi$	$r=0$ $r=\infty$ $\theta=0, \frac{\pi}{2}, \pi$ $\varphi=0, \pi$	$\frac{\pi}{2}<\theta<\pi$ $0<\varphi<\pi$ $0<\theta<\frac{\pi}{2}$ $\pi<\varphi<2\pi$	$n-l-1=0$ $l-\lvert m\rvert=1$ Plan *xoy*	$3d_{yz}$
$\psi_{322}=\frac{1}{81\sqrt{2\pi}}\rho r^2 e^{-2r/3a_0}\cdot \sin^2\theta\cos 2\varphi$	$0<\theta<\pi$ $\frac{\pi}{4}<\varphi<\frac{3\pi}{4}$ $\frac{5\pi}{4}<\varphi<\frac{7\pi}{4}$	$r=0$ $r=\infty$ $\theta=0, \pi$ $\varphi=\frac{\pi}{4}, \frac{3\pi}{4}$	$0<\theta<\pi$ $0\leqslant\varphi<\frac{\pi}{4}$ $\frac{3\pi}{4}<\varphi<\frac{5\pi}{4}$ $\frac{7\pi}{4}<\varphi<2\pi$	Plane verticale	$3d_{x^2-y^2}$
$\psi_{32-2}=\frac{1}{81\sqrt{2\pi}}\rho r^2 e^{-Zr/3a_0}\cdot \sin^2\theta\sin 2\varphi$	$0<\theta<\pi$ $\frac{\pi}{2}<\varphi<\pi$ $\frac{3\pi}{2}<\varphi<2\pi$	$r=0$ $r=\infty$ $\theta=0, \pi$ $\varphi=0, \frac{\pi}{2}$	$0<\theta<\pi$ $0<\varphi<\frac{\pi}{2}$ $\pi<\varphi<\frac{3\pi}{2}$	Plane *xoz* și *yoz*	$3d_{xy}$

Orbitalele 4*d* sînt schematizate în figura 1.17; se observă semnele lobilor.

Orbitalele 4*d* ca și cele 3*d*, de cinci ori degenerate, constau din cîte patru lobi simetrici, cu excepția orbitalei d_{z^2}.

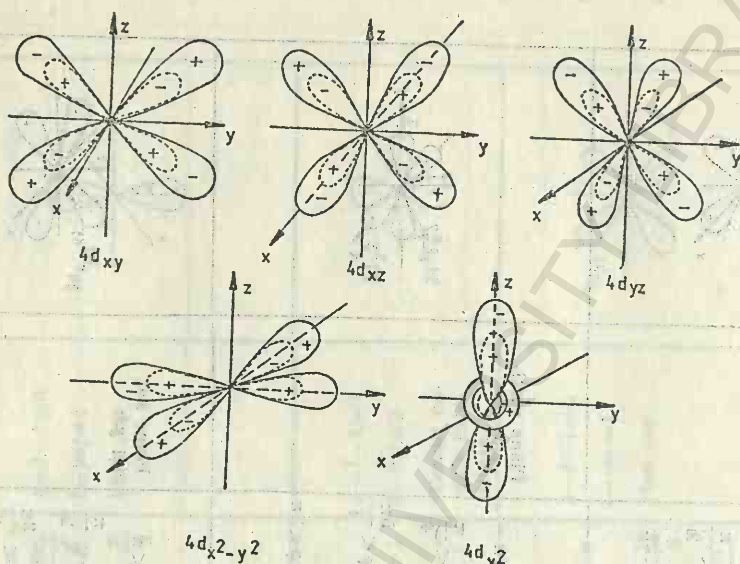


Fig. 1.17. Orientarea și formele lobilor celor cinci orbitale 4*d*.

Trei orbitale d_{xy}, d_{xz} și d_{yz} constau din patru lobi situați pe bisectoarele axelor carteziene care sînt conținute ca indice la fiecare, în planele *xoy*, *xoz* și *yoz* respectiv.

Orbitala $d_{x^2-y^2}$ constă tot din patru lobi, orientați pe direcția axelor *x* și *y*, deci în planul *xoy*.

Orbitala d_{z^2} este simetrică în raport cu axa *z*, de-a lungul căreia se află doi lobi mari, la care se adaugă doi lobi mai mici, care formează o zonă inelară mai mică în jurul axei *z* și în planul *xoy*.

Toate orbitalele *d* au cîte două planuri nodale externe perpendiculare.

Orbitalele 4*f* sînt octolobare. Ele pot fi înscrise într-un cub. Forma lor se observă în figura 1.18.

Orbitala f_{xyz} are lobii orientați spre vîrfurile cubului. Orbitala $f_{z(x^2-y^2)}$ are lobii orientați spre mijlocul laturilor celor două baze ale cubului. Orbitala $f_{y(x^2-z^2)}$ are patru lobi orientați spre mijlocul celor patru laturi perpendiculare ale cubului în planul orizontal și cîte doi lobi orientați spre mijlocul a cîte două laturi ale cubului din cele două baze ale sale în planul *yoz*. Orbitala $f_{x(z^2-y^2)}$ are lobii orientați ca și $f_{y(x^2-z^2)}$ cu deosebirea că patru lobi sînt în planul *xoz*. Celelalte orbitale f_{x^3}, f_{y^3} și f_{z^3} sînt orientate după axele carteziene respective.

Orbitalele $f_{z(x^2-y^2)}$, $f_{x(z^2-y^2)}$, $f_{y(x^2-z^2)}$ se notează f_ε. Orbitalele f_{x^3}, f_{y^3}, f_{z^3} se mai notează cu f_δ, iar f_{xyz}, cu f_β. În concluzie, numărul orbitalelor *f*

este şapte. Aceasta corespunde celor şapte valori ale numărului cuantic m (∓ 3, ∓ 2, ∓ 1, 0). Aceste orbitale apar începînd cu nivelul $n=4$.

În general, funcţia de undă posedă mai multe suprafeţe nodale şi anume:

$(n-l-1)$ sfere nodale;
$(l-|m|)$ conuri nodale cu vîrful în origine;
$|m|$ planuri nodale care trec prin origine.

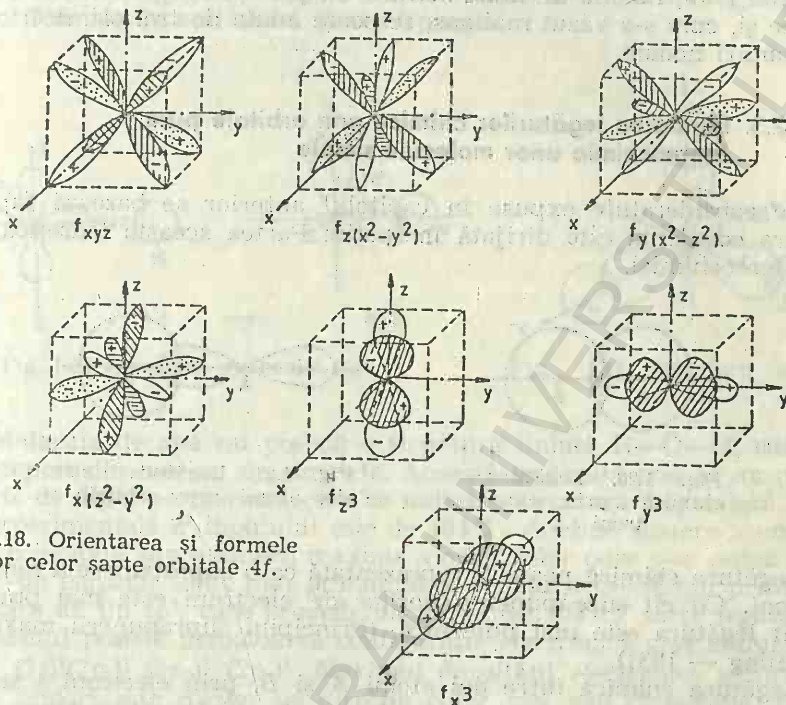


Fig. 1.18. Orientarea şi formele lobilor celor şapte orbitale 4*f*.

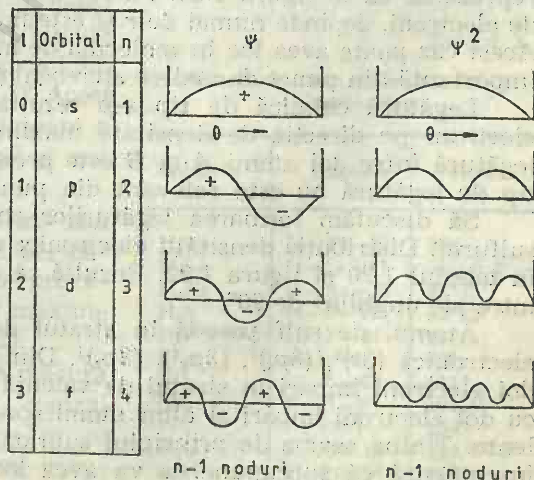


Fig. 1.19. Numărul de noduri ale funcţiilor ψ şi ψ^2.

Numărul nodurilor pentru funcţia ψ şi ψ^2 se observă în figura (1.19). Numerele cuantice *n*, *l*, *m* indică numărul şi poziţia suprafeţelor nodale ale funcţiei ψ şi atunci se înţelege de ce trebuie să fie întregi. În această imagine unda staţionară ψ asociată electronului se comportă ca o coardă vibrantă fixată la capete. În punctele nodale funcţie de undă ψ se anulează. Astfel, de pildă pentru stările cu $l=2$, funcţia ψ are două noduri. Tot două noduri are şi ψ^2 pentru stările $l=2$.

Cînd $l=3$, funcţia de undă conţine un produs de trei funcţii trigonometrice şi, cum s-a văzut mai sus, se poate anula de trei ori, deci conţine trei planuri nodale.

1.2.3. Formarea legăturilor chimice prin orbitale pure. Stereochimia unor molecule simple

Pe consideraţiile expuse în capitolul anterior se bazează faptul că legătura covalentă este dirijată în spaţiu. Partea aceasta teoretică stă la baza stereochimiei.

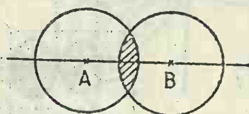


Fig. 1.20. Legătura chimică prin electroni *s*.

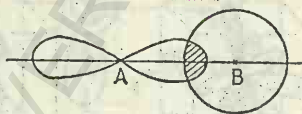


Fig. 1.21. Legătura între doi atomi prin orbitale *s* şi *p*.

Legătura chimică poate fi reprezentată ca o suprapunere a norilor de electroni. Cu cît suprapunerea norilor de electroni este mai puternică, cu atît legătura este mai puternică. (Principiul suprapunerii maxime — L. Pauling — 1931).

Legătura chimică între doi atomi *A* şi *B*, prin electroni *s* se poate reprezenta ca în figura 1.20. Partea haşurată, adică suprapunerea norilor de electroni, depinde numai de *r* şi este independentă de unghiurile θ şi φ. Acest caz poate avea loc în molecula de hidrogen H_2. Legătura *s-s* nu este importantă din punct de vedere stereochimic.

Legătura chimică de tip *s-p* rezultă prin suprapunerea norilor de electroni pe direcţia de densitate maximă a electronilor *p*. O astfel de legătură între doi atomi *A* şi *B* este prezentată în figura 1.21. Nici acest tip de legătură nu este relevant din punct de vedere stereochimic.

Să discutăm formarea legăturilor chimice în molecula de hidrogen sulfurat. Distribuţia densităţii electronice a celor trei orbitale *p* se observă în tabelul 1.20 şi figura 1.22. Rezultă că cele trei orbitale p_x, p_y şi p_z fac între ele unghiuri de 90°.

Atomul de sulf posedă în stratul de valenţă următoarea structură electronică $(3s)^2$, $(3p_x)^2$, $(3p_y^1)$, $(3p_z)^1$. Din aceasta rezultă că sulful posedă doi electroni impari în stratul de valenţă. Pe aceştia îi poate împerechea cu doi electroni impari ai altor atomi spre a se forma două legături covalente. Ţinînd seama de principiul suprapunerii maxime, enunţat mai sus, înseamnă că suprapunerea va avea loc pe direcţia densităţii maxime

a celor două orbitale ale sulfului. Prin urmare, cele două legături din hidrogenul sulfurat trebuie să facă între ele un unghi de 90° (fig. 1.22). Se observă experimental un unghi de 92°. Acest grafic se interpretează astfel: În urma formării legăturii, densitatea de sarcină se concentrează între nuclee. Aceasta a fost marcat în figura 1.22 prin restrîngerea lobilor exteriori. Abaterea de două grade (2°12′) se poate explica prin caracterul parțial ionic al legăturii, ceea ce face ca cei doi atomi de hidrogen purtînd sarcini formale de același fel să se respingă.

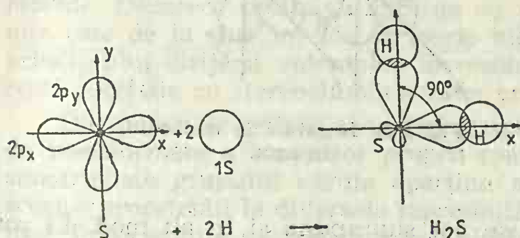


Fig. 1.22. Structura moleculei H_2S.

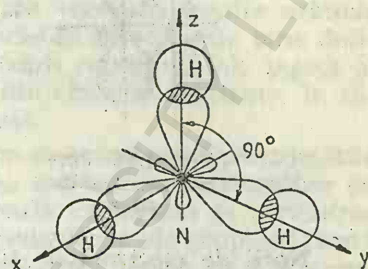


Fig. 1.23. Structura moleculei NH_3.

Molecula de apă nu posedă o structură liniară H—O—H, cum ar fi de așteptat din motive de simetrie. Această moleculă posedă un moment electric de dipol permanent, ceea ce indică o structură unghiulară. Valoarea experimentală a unghiului este de 104°5′. Această abatere a unghiului de la principiul suprapunerii maxime a orbitalelor pure s-ar putea explica printr-un caracter ionic mai pronunțat al legăturii O—H sau printr-o hibridizare de tip sp^3, care prevede un unghi de 109°25′ între legături.

Azotul posedă următoarea configurație electronică a stratului de valență: $(2s)^2(2p_x)^1\ (2p_y)^1\ (2p_z)^1$. Maximul densității electronice pentru electronii impari este dirijat pe direcția celor trei axe carteziene. Este de așteptat ca structura moleculei de amoniac să fie o piramidă cu unghiurile dintre legături de 90°, ca în figura 1.23. Unghiul real H—N—H este 107°. Acest unghi se explică printr-o participare a electronilor *s* la hibridizarea sp^3 și mai pronunțată decît în cazul apei.

Există o serie de molecule *tri-* sau *tetra*-atomice care au structuri ale căror unghiuri se apropie de cele prevăzute de principiul suprapunerii maxime a orbitalelor pure (tabelul 1.21).

Se observă din tabel că pe măsură ce crește volumul atomului central repulsia protonilor este din ce în ce mai mică, unghiul respectiv se apropie de 90°.

Tabelul 1.21

Structura unor molecule tri- și tetraatomice

Molecula	Unghiul	Valoarea
H_2Te	H—Te—H	90°
H_2Se	H—Se—H	91±0,6°
H_3As	H—As—H	91°35′
H_2S	H—S—H	92°12′
H_3P	H—P—H	93°
PI_3	I—P—I	98°
SCl_2	Cl—S—Cl	101°
OF_2	F—O—F	101,5°
PF_3	F—P—F	104°
H_2O	H—O—H	104,5°
H_3N	H—N—H	107°

Toate tipurile de legături descrise anterior se numesc *legături* σ. Densitatea de sarcină a acestor legături prezintă o simetrie de revoluție în jurul axei de legătură. Legătura σ permite o rotație în jurul axei de legătură a celor doi atomi.

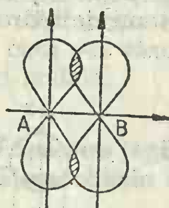


Fig. 1.24. Formarea legăturii π.

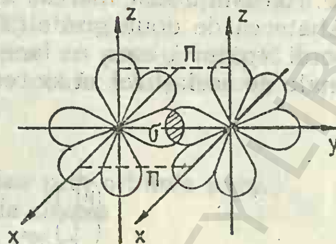


Fig. 1.25. Legături în molecula de azot.

Norii de electroni de tip *p* se pot suprapune și în alt mod. Ei pot forma alt tip de legătură, legătura π. În cazul legăturii π, norii de electroni sînt paraleli ca în figura 1.24. În molecula de azot N_2 există o legătură σ și două legături π în afara direcției de legătură σ, în două plane perpendiculare între ele (fig. 1.25). Legăturile π întăresc legătura între cei doi atomi. Ele nu permit o rotație liberă în jurul axei de legătură a atomilor.

1.2.4. Teoria hibridizării

Dacă abaterile de la teoria legării atomilor prin orbitale pure au fost mai mult sau mai puțin evidente, în discuția din paragraful anterior, trebuie să menționăm faptul că există foarte multe cazuri cînd stereochimia moleculelor nu se poate explica pe aceste baze. Un exemplu sugestiv se poate da, discutînd stereochimia triclorurii de bor.

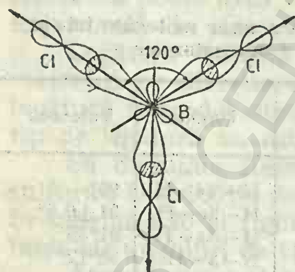


Fig. 1.26. Structura moleculei BCl_3.

Atomul de bor posedă trei electroni în stratul de valență. Dintre aceștia, doi formează un dublet, iar al treilea este neîmperechiat. În starea de valență curentă, el formează trei legături, ceea ce arată că, în anumite condiții, are loc excitarea unui electron 2*s* într-o orbitală (2*p*) liberă. În aceste condiții borul este capabil să funcționeze trivalent.

Ar trebui ca borul trivalent să formeze două legături cu un unghi între ele de 90°, iar a treia legătură (prin electronul 2*s*) să facă un alt unghi cu celelalte două legături. Se constată experimental că triclorura de bor (BCl_3) are o structură plană cu toate cele trei unghiuri Cl—B—Cl, egale cu 120° (fig. 1.26). Se desprinde concluzia că stereochimia moleculei BCl_3 nu poate fi prevăzută, admițîndu-se

că legăturile se fac prin orbitale pure. Aceste abateri sînt prevăzute de teoria hibridizării care reprezintă un alt aspect al principiului dirijării valențelor în moleculele legate covalent.

Metoda hibridizării implică utilizarea în alt mod a funcțiilor proprii atomice ψ_{nl}, pentru a explica existența unor legături cu anumite proprietăți direcționale. Se pot prevedea pe această cale unele configurații geometrice simple, corespunzătoare grupurilor de simetrie respective.

Esența teoriei hibridizării constă în afirmația că orbitalele utilizate de atomi pentru formarea legăturilor chimice nu sînt niște orbitale atomice pure ci sînt niște combinații liniare ale acestora, numite *orbitale hibride*. Deoarece orbitalele hibride au proprietăți direcționale bine definite este de la sine înțeles că teoria hibridizării reprezintă alt aspect al principiului dirijării valențelor în combinațiile chimice covalente, în directă corelație cu stereochimia acestor compuși.

Din punct de vedere al teoriei grupurilor se examinează proprietățile de transformare a funcțiilor proprii reale ψ_{nl} sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului căruia aparține molecula examinată și atribuirea acestor proprietăți la diversele reprezentări ireductibile ale grupului punctual. Proprietățile de transformare ale funcțiilor ψ_{nl} depind de l și eventual de m și nu depind de n.

Dintre funcțiile atomice ψ_{nl} reale se aleg acelea care corespund reprezentărilor ireductibile ale figurii geometrice căreia îi aparține molecula examinată. Este deci necesar să se cunoască atribuirea funcțiilor proprii reale la reprezentările ireductibile ale diferitelor grupuri examinate. În acest scop se alcătuiește tabelul 1.22.

Tabelul 1.22

Atribuirea funcțiilor proprii la diferite reprezentări ireductibile ale grupurilor

Funcția reală	Reprezentări ireductibile ale grupărilor						
	C_{2v}	C_{3v}	C_{4v}	D_{3h}	D_{4h}	O_h	T_d
s	A_1	A_1	A_1	A'_1	A_{1g}	A_{1g}	A_1
p_x	B_1	E	E	E'	E_u	T_1	T_2
p_y	B_2	E	E	E'	E_u	T_1	T_2
p_z	A_1	A_1	A_1	A_1''	A_{2u}	T_1	T_2
d_{z^2}	A_1	A_1	A_1	A_1'	A_{1g}	E_g	E
$d_{z^3-y^2}$	A_1	E	B_1	E'	B_{1g}	E_g	E
d_{xy}	A_2	E	B_2	E'	B_{2g}	T_{2g}	T_2
d_{xz}	B_1	E	E	E''	E_g	T_{2g}	T_2
d_{yz}	B_2	E	E	E''	E_g	T_{2g}	T_2

Principalele tipuri de hibridizări care rezultă din analiza reprezentărilor ireductibile ale grupului căruia aparține molecula studiată sînt date în tabelul 1.23.

Se observă din tabel că este vorba de un număr limitat de combinații liniare de funcții proprii care pot furniza același aranjament geometric. Cu aceste tabele este posibil să se determine dacă există combinații liniare hibride care să justifice existența unor legături echivalente dirijate spre

Tabelul 1.23

Clasificarea orbitalelor atomice după reprezentările ireductibile ale unor grupuri punctuale

Stereochimie	Forma geometrică	Grup	Reprezentare ireductibilă	Orbitale atomice	Hibridizare
	liniară	$D_{\infty h}$	A_{1g}	s sau d_{z^2}	sp sau dp
			A_{2u}	şi p_z	
	trigonală plană	D_{3h}	A_1	s sau d_{z^2}	sp^2 sau dp^2 sau sd^2
			E'	p_y, p_x sau d_{xy}, $d_{x^2-y^2}$	
	piramidă trigonală	C_{3v}	A_1	s sau p_z sau d_{z^2}	sp^3 sau p^3
			E	p_x, p_y sau d_{xz}, d_{yz} sau d_{xy}, $d_{x^2-y^2}$	sau pd^2 sau sd^2
	piramidă pătrată	C_{4v}	A_1	s sau d_{z^2}	dsp^2 sau p^2d^2 sau d^4
			E	p_x, p_y sau d_{xz}, d_{yz}	
			B_1	$d_{x^2-y^2}$	
	plan tetragonal	D_{4h}	A_{1g}	s sau d_{z^2}	dsp^2 sau d^2p^2
			E_u	p_x, p_y	
			B_{1g}	$d_{x^2-y^2}$	
	tetraedrică	T_d	A_1	s	sp^3 sau d^3s
			T_2	p_x, p_y, p_z sau d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}	
	octaedrică	O_h	A_{1g}	s	d^2sp^3
			E_g	d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$	
			T_{1u}	p_x, p_y, p_z	

direcţii prefixate. În caz afirmativ se poate trage concluzia cu care orbitale atomice se pot construi orbitale hibride.

Pentru clarificare, în cele ce urmează se vor discuta cîteva cazuri particulare spre a se desprinde procedeul respectiv.

Hibridizările principale sînt subliniate în tabelul 1.23. Menţionăm că în acest tabel sînt luate în considerare numai legăturile hibride σ, ori se pot forma şi legături π care pot fi analizate analog, ţinînd seama de proprietăţile de simetrie ale orbitalelor atomice. Trebuie remarcat, de asemenea, că există şi alte tipuri de hibridizări, după cum vom vedea în cele ce urmează.

1.2.4.1. Hibridizarea digonală

Să admitem că ne interesează proprietăţile combinaţiei liniare a unei orbitale s cu una p_z, adică hibridizarea sp sau digonală. Cele două funcţii hibride pot fi scrise

$$h_1=\frac{R(r)}{2\sqrt{\pi}}(a+\sqrt{3}b\cos\theta)=a\psi_s+b\psi_{p_z}$$

$$h_2=\frac{R(r)}{2\sqrt{\pi}}(a'+\sqrt{3}b'\cos\theta)=a'\psi_s+b'\psi_{p_z}$$

Pentru ca h_1 să fie maxim pe direcţia z a unei molecule liniare AB_2, trebuie ca a şi b să aibă acelaşi semn şi θ să fie zero.

Al doilea orbital h_2 trebuie să fie ortogonal cu primul, ceea ce impune relaţia:

$$aa'+bb'=0$$

De aici decurge că a' şi b' trebuie să aibă semn opus. Cu această condiţie se obţine un maxim absolut pentru h_2 în direcţia $\theta=\pi$. Deci B se plasează pe aceeaşi axă B—A—B formînd un unghi de 180°. Pentru ca legăturile să fie echivalente, este necesar ca funcţia ψ_s să fie egal repartizată între cele două funcţii hibride, deci $a=a'$.

Ţinînd seama de cele de mai sus, valorile celor patru coeficienţi, a, a', b şi b' se pot determina ţinînd seama de proprietăţile funcţiilor hibride.

Din condiţiile de normare: $\int h_i h_i \, dv=1$, rezultă

$$a^2+b^2=1 \text{ şi } a'^2+b'^2=1$$

Dacă $a=a'$, rezultă $a^2+b'^2=1$, deci $b=b'$.

Din condiţiile de ortogonalitate, $\int h_i h_j \, dv=0$, rezultă

$$aa'+bb'=0 \text{ sau } aa'-bb'=0$$

Ţinînd seama că a' şi b' trebuie să fie de semn opus, reţinem relaţia $aa'-bb'=0$. Avînd în vedere un rezultat anterior se obţine: $a^2-b^2=0$ sau $a^2=b^2$. În final se poate scrie

$$a^2+b^2=a^2+a^2=1, \text{ sau } 2a^2=1, \text{ de unde } a=1/\sqrt{2}$$

Deci,

$$a=1/\sqrt{2},\ a'=1/\sqrt{2},\ b=1/\sqrt{2} \text{ și } b'=-1/\sqrt{2}$$

Funcțiile hibride se pot scrie astfel:

$$h_1=\frac{R(r)}{2\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}+\sqrt{\frac{3}{2}}\cos\theta\right)=\frac{1}{\sqrt{2}}(s+p_z)$$

$$h_2=\frac{R(r)}{2\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}-\sqrt{\frac{3}{2}}\cos\theta\right)=\frac{1}{\sqrt{2}}(s-p_z)$$

unde s-a prezentat și o formă simplificată a orbitalelor hibride.

Admițînd că funcțiile hibride au aceeași parte unghiulară, se dă diagrama polară a hibridizării *sp* în figura 1.27. Se observă cele două orbitale

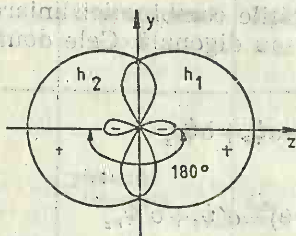


Fig. 1.27. Diagrama polară a hibridizării *sp*.

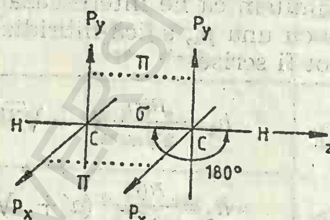


Fig. 1.28. Legături în acetilenă.

hibride h_1 și h_2. Aceasta arată că orbitalele hibride sînt mai extinse în spațiu în direcția legăturii, deci au proprietăți de acoperire mai pronunțate decît orbitalele pure și sînt mai apte pentru a forma legături chimice. Celelalte orbitale p_y și p_x sînt niște orbitale pure care dau cele două legături π cunoscute ale acetilenei din figura 1.28.

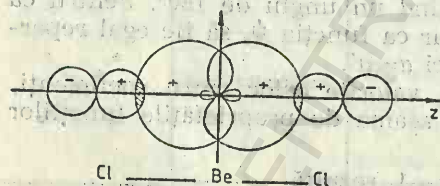


Fig. 1.29. Hibridizarea *sp* în $BeCl_2$.

În $BeCl_2$ și $HgCl_2$ atomii de beriliu și de mercur sînt în stare de hibridizare *sp*. Cele două legături formează un unghi de 180°, ca în figura 1.29.

Orbitalele hibride *sp* se aseamănă cu orbitalele pure *p*, sînt însă mai extinse în spațiu pe direcția legăturii, ceea ce permite o suprapunere a norilor electronici mai puternică. Se formează în acest fel o legătură chimică mai stabilă decît prin orbitalele pure. Există și alte molecule în care se găsesc atomi hibridizați digonal. Menționăm CO_2, COS, CS_2, CSe_2, $(CN)_2$, R—N=C=S, X—C≡N, și oxigenul în $[Cl_5RuORuCl_5]^-$.

1.2.4.2. Hibridizarea trigonală sp^2

Pentru a forma trei legături plane cu unghiuri între ele de 120°, este necesar să utilizăm trei funcții proprii ale atomului central avînd direcții de maximă densitate de sarcină electronică în cele trei direcții. Acestea

trebuie să fie capabile să inducă o reprezentare a grupului D_{3h}, adică trebuie să fie capabile să se transforme ca $A_1' + E'$, reprezentări după care se transformă cele trei puncte A, B, C din figura 1.30. Rezolvarea acestei probleme se poate obține prin mai multe procedee, prezentate mai jos.

a) Prin urmare, trebuie să examinăm funcțiile proprii atomice și să vedem care se transformă după A_1' și care după E'. Funcțiile atomice reale ψ_{nl} constituie adesea o bază deja redusă după reprezentările celor mai comune grupuri de simetrie. Deci este suficient să examinăm proprietățile de simetrie ale funcțiilor reale ψ_{nl} și să confruntăm caracterele matricelor lor de transformare cu tabelele de caractere ale reprezentărilor ireductibile ale grupului examinat.

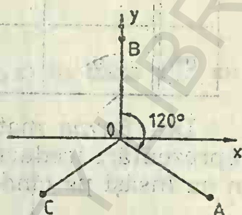


Fig. 1.30. Molecula AB_3 plană.

Pentru a calcula matricele de transformare, ne amintim că în expresia analitică a orbitalelor atomice reale, toate constantele și funcțiile de coordonate r rămîn neschimbate la orice operație de simetrie. În consecință, comportamentul funcțiilor ψ_{nl} reale sub acțiunea operațiilor de simetrie este determniat de modul cum funcțiile proprii depind de θ și φ (sau de x, y și z cînd orbitalele reale sînt exprimate în funcție de coordonatele carteziene).

Să admitem că atomul central are la dispoziție orbitale atomice s și p pentru a forma legături și să vedem care dintre ele sînt capabile să formeze trei legături plane cu unghiuri între ele de 120°.

O orbitală s este funcție numai de r și deci rămîne aceiași sub acțiunea oricărei operații de simetrie, deci caracterul este 1 pentru toate operațiile de simetrie. Această orbitală aparține reprezentării ireductibile total simetrice A_1' a grupului D_{3h}.

Cele trei funcții proprii p se pot scrie sub forma:

$$p_x = f(r)x, \quad p_y = f(r)y \quad \text{și} \quad p_z = f(r)z$$

Pentru a arăta cum se comportă aceste funcții sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului D_{3h} este suficient să analizăm modul în care se transformă axele x, y și z sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului D_{3h}, deoarece $f(r)$ este invariant.

Admițînd sistemul de coordonate din figura 1.30 în care este amplasată molecula AB_3 se obțin matricele de transformare a bazei (x, y, z) sub acțiunea operațiilor de simetrie. Axa z este perpendiculară pe planul figurii în punctul 0.

E

	$\widehat{Ez}$	$\widehat{Ex}$	$\widehat{Ey}$
z	1	0	0
x	0	1	0
y	0	0	1

C_3

1	0	0
0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$
0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$

$\sigma_v(1)$

1	0	0
0	-1	0
0	0	1

$$\sigma_h \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad S_3 \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \qquad C_2(1) \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Din forma matricelor se observă că este deja prezentă separarea în reprezentări ireductibile. De fapt, funcţia proprie p_z se transformă numai în ea însăşi pe cînd p_x şi p_y se transformă numai în ele însele. Din matricele de transformare se poate scrie sistemul de caractere (tabelul 1.24), în formă redusă.

Tabelul 1.24

Caracterele reprezentărilor ireductibile ale funcţiilor p_x, p_y, p_z

E	$2C_3$	$3\sigma_v$	σ_h	$2S_3$	$3C_2$
1	1	1	−1	−1	−1
2	−1	0	2	−1	0

Prin simpla confruntare cu tabelul de caractere al reprezentărilor ireductibiie ale grupului D_{3h} se observă că funcţia s se transformă ca reprezentarea A_1', funcţia p_z se transformă ca reprezentarea A_1'' şi celelalte două p_x şi p_y ca E'. În consecinţă, trei legături plane care să formeze unghiuri de 120° între ele se pot forma cu funcţiile s, p_x şi p_y. Rămîn de calculat cele trei funcţii hibride, combinaţii liniare ale orbitelor atomice s, p_x şi p_y.

b) Pentru a calcula caracterele unor reprezentări induse de o serie completă de funcţii proprii $\psi_{nl}(2l+1$ funcţii proprii) ne putem servi de o formulă generală, după care toate operaţiile de simetrie se pot reduce la rotaţii în jurul unei axe. În acest caz, unica coordonată care variază este unghiul φ. Procedeul este justificat, deoarece caracterul este invariant la orice schimbare a sistemului de axe de coordonate şi este egal pentru toate elementele din aceeaşi clasă.

Deci, proprietăţile direcţionale ale unei funcţii proprii ψ_{nlm} depind aproape numai de termenul $e^{im\varphi}$ conţinut în expresia sa analitică, astfel încît efectul unei rotaţii cu unghiul φ_r constă în a multiplica funcţia proprie ψ_{nlm} cu un factor $e^{im\varphi_r}$. Suma acestor factori de multiplicare pentru toate cele $(2l+1)$ funcţii ale bazei l, cu alte cuvinte, caracterul pentru rotaţia respectivă este:

$$\chi(S)=\sum_{1}^{l}{}_{m}(1+2\cos|m|\varphi_S) \tag{1.31}$$

Altfel punînd problema, înseamnă a găsi reprezentarea $\Gamma(\alpha, z)$ a unei rotaţii cu un unghi α în jurul axei z pentru o bază formată din armonicele sferice $Y_l^m(\theta, \varphi)$ care are dimensiunea $2l+1$. Cei $2l+1$ vectori liniari independenţi ai bazei sînt ortonormaţi. Efectul unei rotaţii asupra lui $Y_l^m(\theta, \varphi)$ cu un unghi α este:

$$\widehat{C}(\alpha, z)Y_l^m(\theta, \varphi)=\Theta(\theta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im(\varphi+\alpha)}=e^{im\alpha}\,Y_l^m(\theta, \varphi) \tag{1.32}$$

sau în general pentru un operator liniar:

$$\widehat{C}(\alpha, z)Y_l^m(\theta, \varphi) = \sum_{m'=-l}^{l} (M^l(\widehat{C}(\alpha, z)))_{m'm} Y_l^{m'}(\theta, \varphi) \tag{1.33}$$

Egalînd coeficienții între (1.32) și (1.33) se obține:

$$(M^l(\widehat{C}(\alpha, z)))_{m'm} = e^{im\alpha}\delta_{mm'}$$

Rezultă că matricea care dă reprezentarea lui $\widehat{C}(\alpha, z)$ în baza Y_l^m cu $m=-l, \ldots, l$ este:

$$M^l(\widehat{C}(\alpha, z)) = \begin{vmatrix} e^{-il\alpha} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i(l-1)\alpha} & 0 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & e^{i(l-1)\alpha} & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & e^{il\alpha} \end{vmatrix}$$

de unde urmează caracterul reprezentării:

$$\chi^l(\widehat{C}(\alpha, z)) = \sum_{m=-l}^{l} e^{im\alpha} = 1 + \cos 2\alpha + 2\cos 2\alpha + \ldots + 2\cos l\alpha$$

Cu ajutorul acestei formule se pot găsi caracterele reprezentărilor ireductibile ale grupului punctual continuu K. În cele de mai sus, $\alpha = \varphi_r$. Pentru exemplul ales, în acest paragraf, al unei molecule plane AB_3 aparținînd grupului D_{3h}, se observă că unghiul $\varphi(S)$ este zero pentru operația E și același pentru σ_h (cu excepția schimbării unui semn al lui $\cos\theta$) și 120° pentru C_3 (și același pentru S_3 în afară de schimbarea semnului lui $\cos\theta$) și 180° pentru C_2, iar pentru σ_v, unghiul φ devine $-\varphi$. Se obține, deci, cu formula (1.31) următorul sistem de caractere al reprezentării Γ_p date în tabelul 1.25.

Tabelul 1.25

Sistemul de caractere al reprezentării Γ_p

S	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	σ_h	$2S_3$	$3C_2$
χ	3	0	1	3	0	1

Aplicînd formula (1.24) se obține:

$$\Gamma_p = A_1' + E'(D_{3h})$$

Se observă de mai sus că proprietățile de transformare ale funcțiilor proprii nu depind de numărul cuantic n care intră numai în partea radială a funcțiilor proprii, ci depinde numai de l și m.

De asemenea, se poate trage concluzia, ca și în paragraful precedent, că numai două din cele trei funcții proprii p (cele care aparțin reprezentării E') pot contribui împreună cu funcția proprie s la formarea celor trei orbitale hibride dirijate spre vîrfurile triunghiului echilateral, a cărui geometrie coincide cu structura moleculei AB_3 pe care o studiem în cadrul hibridizării trigonale.

În paragrafele anterioare ne-am concentrat atenția asupra proprietăților de simetrie pe care trebuie să le îndeplinească funcțiile proprii atomice care contribuie la formarea celor trei orbitale hibride dirijate spre vîrfurile triunghiului echilateral.

În cele ce urmează, vom arăta cum se pot găsi combinațiile liniare ale funcțiilor hibride și vom insista asupra proprietăților acestora.

c) Baza A, B, C, a figurii 1.30, se transformă sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului D_{3h} conform matricelor următoare:

E	$\widehat{EA}$	$\widehat{EB}$	$\widehat{EC}$
A	1	0	0
B	0	1	0
C	0	0	1

C_3			
	0	0	1
	1	0	0
	0	1	0

C_3^2			
	0	1	0
	0	0	1
	1	0	0

σ_h			
	1	0	0
	0	1	0
	0	0	1

σ_{v_1}			
	0	0	1
	0	1	0
	1	0	0

σ_{v_2}			
	0	1	0
	1	0	0
	0	0	1

σ_{v_3}			
	1	0	0
	0	0	1
	0	1	0

Comparînd aceste matrice cu cele precedente, se observă că deși au aceleași caractere, ele nu sînt în formă redusă. Problema care se pune este aceea de a transforma baza A, B, C în formă redusă.

În consecință, vom face combinații liniare ale bazei A, B, C, astfel încît noua bază A', B', C' să se obțină în formă redusă. Aceasta este echivalent cu a spune că este necesar să găsim o matrice de transformare $|T|$ cu care să factorizăm la maxim toate matricele de transformare de mai sus și să le transformăm în cele anterioare (pag. 25), printr-o transformare de afinitate:

$$|s'|=|T^{-1}||s||T|$$

pentru toate operațiile (S). Găsirea matricei de transformare în exemplul nostru se poate realiza în modul următor:

Se observă că una din combinațiile liniare trebuie să se transforme numai în ea însăși (reprezentarea A_1'). Din matricele de mai sus se vede că A se transformă în medie sub acțiunea operațiilor de simetrie, o dată în A, o dată în B și o dată în C. O combinație liniară care să se transforme numai în ea însăși trebuie să conțină, în egală măsură, cele trei elemente ale bazei, și deci:

$$A'(A_1')=\sqrt{\frac{1}{3}}\,(A+B+C)$$

Celelalte două elemente ale bazei noi B' și C' sînt determinate de condițiile de ortogonalitate și de normalitate. Rezultă

$$B'(E_1')=\sqrt{\frac{1}{6}}\,(2A-B-C);\; C'(E_2')=\sqrt{\frac{1}{2}}\,(B-C)$$

Matricea $|T|$ este deci:

$$|T|=\begin{vmatrix} \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{2}{3}} & 0 \\ \sqrt{\frac{1}{3}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} & \sqrt{\frac{1}{2}} \\ \sqrt{\frac{1}{3}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} & -\sqrt{\frac{1}{2}} \end{vmatrix} \quad \text{și} \quad |T^{-1}|=\begin{vmatrix} \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{1}{3}} \\ \sqrt{\frac{2}{3}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} \\ 0 & \sqrt{\frac{1}{2}} & -\sqrt{\frac{1}{2}} \end{vmatrix}$$

Avînd aceste două matrice, printr-o transformare de afinitate se pot diagonaliza matricele de mai sus, obținîndu-se cele anterioare în formă redusă. De exemplu,

$$|C_3'|=|T^{-1}|\,|C_3|\,|T|=$$

$$=\begin{vmatrix} \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{1}{3}} \\ \sqrt{\frac{2}{3}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} \\ 0 & \sqrt{\frac{1}{2}} & -\sqrt{\frac{1}{2}} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{2}{3}} & 0 \\ \sqrt{\frac{1}{3}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} & \sqrt{\frac{1}{2}} \\ \sqrt{\frac{1}{3}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} & -\sqrt{\frac{1}{2}} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{vmatrix}$$

Dacă dorim să trecem de la baza A', B', C' la baza A, B, C, atunci coeficienții transformării inverse sînt elementele matricei $|T^{-1}|$. Astfel, de exemplu:

$$A=\sqrt{\frac{1}{3}}\,A'+\sqrt{\frac{2}{3}}\,B' \quad \text{etc.}$$

Deoarece folosind funcții proprii x, p_x și p_y se obține o bază redusă, înseamnă că pentru a obține trei orbitale hibride dirijate spre vîrfurile A, B, C trebuie să pornim de la baza A', B', C' și printr-o transformare inversă decît cea de mai sus, se obțin funcțiile hibride. Coeficienții acestora sînt dați de elementele matricei $|T^{-1}|$. Acestea sînt:

$$h_1=\psi_{A_1'}=\sqrt{\frac{1}{3}}\,s+\sqrt{\frac{2}{3}}\,p_x$$

$$h_2=\psi_{E_1'}=\sqrt{\frac{1}{3}}\,s-\sqrt{\frac{1}{6}}\,p_x+\sqrt{\frac{1}{2}}\,p_y \qquad (1.34)$$

$$h_3=\psi_{E_2'}=\sqrt{\frac{1}{3}}\,s-\sqrt{\frac{1}{6}}\,p_x-\sqrt{\frac{1}{2}}\,p_y$$

Setul de funcții (1.34) este ortonormat. Cele trei legături formate în acest fel sînt echivalente. Normalizîndu-le se observă că fiecare din ele are 1/3 caracter s și 2/3 caracter p. Aceste funcții se numesc funcții hibride și reprezintă hibridizarea sp^2 sau trigonală.

d) Un procedeu mai expeditiv pentru găsirea funcţiilor hibride se va prezenta în cele ce urmează. Funcţiile hibride se pot scrie în general astfel:

$$\varphi_i=a_i\varphi_1+b_i\varphi_2+c_i\varphi_3+\ldots..$$

Coeficienţii a_i, b_i, c_i ... se aleg de aşa natură ca prin acţiunea operaţiilor de simetrie asupra unor orbitale aparţinînd unui tip de hibridizare, aceştia să se transforme în alte orbitale aparţinînd aceluiaşi tip de hibridizare. Este deci vorba de transformări între orbitale hibride echivalente.

Să construim trei orbitale hibride în planul xy. Simetria orbitalelor corespunde grupului D_{3h} care conţine operaţiile: E, C_3, C_3^2, $3\sigma_v$, şi $3C_2$. Să orientăm prima orbitală în direcţia x. Se poate scrie forma sa generală:

$$h_1=a_1s+b_1p_x+c_1p_y$$

Rezultă imediat că $c_1=0$, deoarece orbitala p_y are o amplitudine nulă pe direcţia x. Celelalte două orbitale, vor fi în al doilea şi în al treilea cadran şi funcţiile proprii p_x, p_y ca şi s vor contribui la formarea lor. Aceasta se poate scrie astfel:

$$h_2=a_2s-b_2p_x+c_2p_y \quad \text{şi} \quad h_3=a_3s-b_3p_x-c_3p_y.$$

Semnele ţin seama de lobii funcţiilor p_x şi p_y care sînt negativi în cadranele respective. Printr-o rotaţie $2\pi/3$, orbitala hibridă h_2 trebuie să se transforme în h_1:

$$\hat{C}_3(a_2s-b_2p_x+c_2p_y)=a_1s+b_1p_x+op_y.$$

Ţinînd seama de matricea de rotaţie $|C_3|$ se poate scrie:

$$\hat{C}_3p_x=p_x\cos\theta-p_y\sin\theta=p_x\cos 120°-p_y\sin 120°=-\frac{1}{2}p_x-\frac{\sqrt{3}}{2}p_y$$

şi

$$\hat{C}_3p_y=p_x\sin\theta+p_y\cos\theta=p_x\sin 120°+p_y\cos 120°=\frac{\sqrt{3}}{2}p_x-\frac{1}{2}p_y$$

Substituind în ecuaţia de mai sus se obţine:

$$a_2s+\left(\frac{1}{2}b_2+\frac{\sqrt{3}}{2}c_2\right)p_x+\left(\frac{\sqrt{3}}{2}b_2-\frac{1}{2}c_2\right)p_y=a_1s+b_1p_x$$

Pentru ca această relaţie să fie verificată trebuie ca fiecare orbitală atomică din cei doi membri să aibă aceeaşi coeficienţi. Deci:

$$a_1=a_2, \quad c_2=\sqrt{3}b_2 \text{ şi } b_1=2b_2.$$

În continuare, se poate face o rotaţie asupra lui h_3 care să se transforme în h_1 sau o reflexie asupra lui h_3 în raport cu planul xz care transformă pe h_3 în h_2. Prin această operaţie se pot obţine relaţii între coeficienţii a_3, b_3, c_3 şi coeficienţii a_2, b_2, c_2. În acest ultim caz se poate scrie:

$$\hat{\sigma}_{xz}(a_3s-b_3p_x-c_3p_y)=a_2s-b_2p_x+c_2p_y$$

Operînd în primul membru se obține:

$$a_3s - b_3p_x + c_3p_y = a_2s - b_2p_x + c_2p_y,$$

de unde rezultă următoarele relații între coeficienți:

$$a_2 = a_3,$$

$$b_2 = b_3 \quad \text{și} \quad c_2 = c_3.$$

Ținînd seama de relațiile de normare și ortogonalitate, se poate scrie:

$$a_2^2 + b_2^2 + c_2^2 = 1 \quad \text{și} \quad a_2a_3 + b_2b_3 - c_2c_3 = 0.$$

Cele opt relații se pot rezolva ușor pentru a furniza coeficienții orbitalelor hibride de mai sus:

$$a_1 = a_2 = a_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad b_1 = \frac{2}{\sqrt{6}}, \quad b_2 = b_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} \quad \text{și} \quad c_2 = c_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

e) În mod schematic hibridizarea trigonală plană se poate prezenta în mai multe moduri. În acest sens, se poate prezenta evoluția orbitalelor atomice în orbitale hibride, într-o scară energetică aproximativă (fig. 1.31).

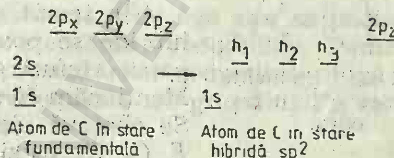


Fig. 1.31. Transformarea orbitalelor atomice ale carbonului în orbitale hibride sp^3.

Această schemă arată că orbitalele hibride sînt echivalente din punct de vedere energetic și au o energie intermediară față de cei din care provin. Orbitalele hibride pot fi prezentate într-o schemă din care rezultă distribuția densității lor în spațiu (fig. 1.32). Această figură arată că orbitalele hibride sînt mai extinse în spațiu, deci sînt mai apte pentru formarea legăturilor chimice. Pe de altă parte fac unghiuri de 120° între ele.

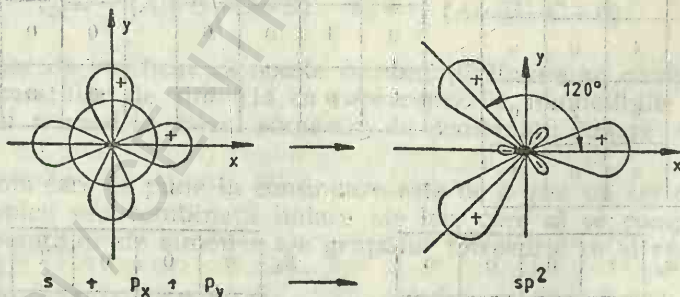


Fig. 1.32. Orbitali hibrizi sp^3.

Structura BCl_3 se poate reprezenta ca în figura 1.26. Prin urmare, teoria hibridizării explică structura plană trigonală a BCl_3. Celelalte halogenuri ale borului precum și $B(OH)_3$ au aceeași structură plană trigonală.

În afară de compușii menționați, mai există o serie de combinații în care este prezentă hibridizarea trigonală. Exemplificăm dintre aceștia: COX_2, CO_3^{2-}, NO_3^-, $CO(NH_2)_2$, BiO_3^- etc.

1.2.4.3. Hibridizarea tetraedrică

a) Atomii care dispun de patru electroni în stratul de valență, ca de pildă carbonul $(2s)^2(2p)^2$, formează patru legături covalente în metan CH_4, tetrahalogenuri și alți compuși în care are loc o hibridizare a orbitalei atomice $2s$ cu trei orbitale atomice $2p$, obținîndu-se patru orbitale hibride sp^3 care explică structura tetraedrică a acestor compuși.

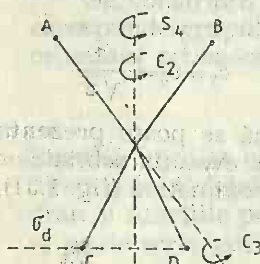


Fig. 1.33. Elemente de simetrie în tetraedru.

Energia de promovare $s^2p^2 \rightarrow sp^3$ și energia de hibridizare este de circa 8 eV. Aceasta este compensată de energia care se cîștigă prin formarea a patru legături C—H. Cele patru orbitale hibride sînt toate echivalente și de două ori mai liante decît o orbitală s. Orbitalele hibride sp^3 sînt dirijate spre vîrfurile unui tetraedru regulat, adică fac între ele unghiuri de 109°28′.

În teoria grupurilor găsirea celor patru orbitale hibride se poate schița astfel: fie A, B, C, D cele patru vîrfuri ale unui tetraedru regulat (fig. 1.33). Menționăm că muchia CD este perpendiculară pe AB. Se observă elementele de simetrie ale tetraedrului, E, C_3, C_2, σ_d și S_4.

Transformările de simetrie ale acestei baze se observă din matricele corespunzătoare operațiilor de simetrie, ale grupului tetraedric T_d:

E	$\widehat{EA}$	$\widehat{EB}$	$\widehat{EC}$	$\widehat{ED}$
A	1	0	0	0
B	0	1	0	0
C	0	0	1	0
D	0	0	0	1

C_3			
1	0	0	0
0	0	0	1
0	1	0	0
0	0	1	0

C_2			
0	1	0	0
1	0	0	0
0	0	0	1
0	0	1	0

σ_d			
1	0	0	0
0	1	0	0
0	0	0	1
0	0	1	0

S_4			
0	0	0	1
0	0	1	0
0	1	0	0
1	0	0	0

Matricele de transformare se înțeleg în modul următor:

Faptul că $\hat{C}_2A=B$, înseamnă că vîrfurile A și B sînt legate printr-o muchie, prin care trece axa C_2 de rotație. Faptul că $\hat{\sigma}_dA=A$ și $\hat{\sigma}_dB=B$ însemnează că cele două vîrfuri A și B sînt cuprinse în planul σ_d. Faptul că $\hat{C}_3A=A$ însemnează că C_3 se găsește în direcția lui A, ceea ce rezultă mai clar din figura 1.34, unde A este perpendicular pe planul hîrtiei care cuprinde fața BCD a tetraedrului.

Tabelul 1.26

Tabelul de caractere al figurii 1.33

operații / caractere	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
χ	4	1	0	2	0

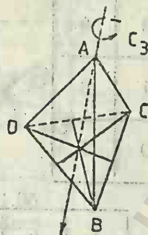


Fig. 1.34. Rotația C_3 în tetraedru.

Ținînd seama de matricele de transformare de mai sus, se poate alcătui tabelul 1.26, al caracterelor reprezentărilor reductibile. Pentru a reduce acest sistem de caractere al reprezentărilor reductibile după sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului T_d, se utilizează formula (1.24) și se găsește relația:

$$\Gamma_{\text{fig. 34}}=A_1+T_2(T_d).$$

Combinațiile liniare care se transformă după reprezentările ireductibile se formează pornind de la baza A, B, C, D, după relațiile:

$$a_1=\frac{1}{2}(A+B+C+D) \qquad t_{2b}=\frac{1}{2}(A-B+C-D)$$
$$t_{2a}=\frac{1}{2}(A+B-C-D) \qquad t_{2c}=\frac{1}{2}(A-B-C+D) \tag{1.35}$$

Este ușor de verificat că aceste combinații liniare se comportă sub acțiunea operațiilor de simetrie ca reprezentările ireductibile A_1 și T_2 ale grupului tetraedric. Setul respectiv de combinații liniare este ortonormat.

Problema care se pune în continuare este de a găsi un set de funcții proprii atomice sau combinații liniare ale lor, care să se comporte sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului tetraedric ca și reprezentările A_1 și T_2.

Toate funcțiile proprii s au o simetrie sferică și nu depind de unghiurile unui sistem de coordonate. În consecință ele rămîn neschimbate sub acțiunea tuturor operațiilor de simetrie. Cu alte cuvinte, ele se comportă ca reprezentarea ireductibilă A_1 total simetrică.

Să căutăm în continuare o bază de funcții proprii care să se comporte ca reprezentarea ireductibilă T_2. Pentru aceasta să examinăm în primul rînd comportarea funcțiilor proprii p.

Deoarece aceste funcții se comportă așa cum am observat anterior ca și coordonatele carteziene x, y, z sub acțiunea operațiilor de simetrie, să scriem matricele de transformare ale coordonatelor carteziene sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului tetraedric.

E	$\widehat{Ex}$	$\widehat{Ey}$	$\widehat{Ez}$
x	1	0	0
y	0	1	0
z	0	0	1

C_3		
0	0	1
1	0	0
0	1	0

C_2		
−1	0	0
0	−1	0
0	0	1

σ_d		
−1	0	0
0	1	0
0	0	1

S_4		
0	−1	0
1	0	0
0	0	−1

Din matricele de transformare rezultă sistemul de caractere dat în tabelul 1.27. Comparînd acest sistem de caractere cu sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului tetraedric se observă că χ_{Γ_p} se identifică cu caracterele reprezentării T_2 a grupului T_d. Urmează că funcțiile proprii s, p_x, p_y și p_z formează o bază redusă care se transformă ca și combinațiile liniare a_1, t_{2a}, t_{2b} și t_{2c}. Pentru a obține funcțiile hibride dirijate către vîrfurile tetraedrului, ca în reprezentarea reductibilă A, B, C, D, este necesar să aplicăm transformarea inversă relațiilor (1.35). În acest mod se obțin orbitalele hibride:

$$h_{1,A}=\frac{1}{2}(s+p_x+p_y+p_z) \qquad h_{2,B}=\frac{1}{2}(s+p_x-p_y-p_z)$$

$$h_{3,C}=\frac{1}{2}(s-p_x+p_y-p_z) \qquad h_{4,D}=\frac{1}{2}(s-p_x-p_y+p_z)$$

În consecință, dintr-o funcție proprie s și trei funcții proprii p (p_x, p_y, p_z) se pot obține patru combinații liniare (funcții hibride) dirijate spre vîrfurile unui tetraedru regulat (fig. 1.35). Această hibridizare se notează simbolic sp^3.

Menționăm că există o infinitate de combinații liniare ale orbitalelor atomice care să satisfacă toate condițiile de normare și ortogonalitate. Aceste tipuri de orbitale hibride diferă între ele numai prin orientarea lor față de axele de coordonate. Pentru hibridizarea tetraedrică se dă cu titlu, de exemplu un alt set de orbitale hibride:

$$h_1=\frac{1}{2}(s+p_x+\sqrt{2}p_z) \qquad h_2=\frac{1}{2}(s+p_x-\sqrt{2}p_z)$$

$$h_3=\frac{1}{2}(s-p_x+\sqrt{2}p_y) \qquad h_4=\frac{1}{2}(s-p_x-\sqrt{2}p_y)$$

Normînd funcțiile de mai sus, se observă că fiecare funcție hibridă are o pătrime caracter s și trei pătrimi caracter p. Densitatea electronică maximă a celor patru funcții proprii hibride face unghiuri de 109°28′ între ele. Toate cele patru funcții proprii hibride sînt echivalente între ele din punct de vedere energetic, adică legăturile σ respective au aceeași tărie.

Tabelul 1.27

Sistemul de caractere ale grupului de funcții p sub acțiunea operațiilor T_d

operații	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
χ_{Γ_p}	3	0	−1	1	−1

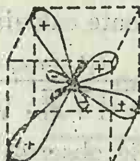


Fig. 1.35. Hibridizarea sp^3.

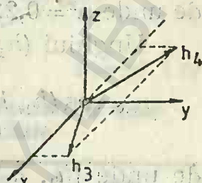


Fig. 1.36. Orbitalele hibride ale CH_2Cl_2 în sistemul de axe cartezian.

Hibridizarea sp^3 prezentată mai sus este perfect simetrică. Aceasta există în metan, diamant, ionul amoniu etc. În acest caz, sistemul rigid format este perfect determinat după orientarea sa în spațiu, cu alte cuvinte relațiile de normare și ortogonalitate furnizează suficiente relații pentru determinarea coeficienților.

În molecula CH_2Cl_2 legăturile C—H și C—Cl fiind diferite, orbitalele hibride vor fi și ele diferite. Vom avea deci cîte două perechi de orbitale. Orbitalele h_1 și h_2 vor corespunde legăturilor C—H și orbitalele h_3 și h_4 vor corespunde legăturilor C—Cl. Vom avea deci cele două relații $a_1=a_2$ și $a_3=a_4$, adică o relație în minus față de cazul cînd toate valorile lui a_i erau egale. Calculul coeficienților acestei hibridizări se va face în funcție de un parametru arbitrar care va fi determinat din valoarea unui unghi de legătură, de exemplu din unghiul ClCCl cunoscut experimental: 112°.

Să alegem ca plan care să conțină orbitalele h_3 și h_4 planul $z=0$, și să luăm ca bisectoare interioară a unghiului (h_3, h_4) direcția pozitivă a axei y (fig. 1.36). Rezultă relațiile evidente

$$d_3=d_4=0 \quad \text{și} \quad b_3/c_3=-b_4/c_4$$

și fiindcă $a_3=a_4$,

$$c_3=c_4 \quad \text{și} \quad b_3=-b_4$$

Să notăm parametrul arbitrar în funcție de care calculăm coeficienții cu $a=a_1=a_2$. Din relațiile de normare și ortogonalitate se obține tabelul 1.28. Acest tabel arată că direcțiile

Tabelul 1.28

Coeficienții funcțiilor hibride sp^3

	s	p_x	p_y	p_z
h_1	a	0	$-\sqrt{\frac{1}{2}-a^2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
h_2	a	0	$-\sqrt{\frac{1}{2}-a^2}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
h_3	$\sqrt{\frac{1}{2}-a^2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	a	0
h_4	$\sqrt{\frac{1}{2}-a^2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	a	0

orbitalelor h_1 și h_2 sînt în planul $x=0$ și sînt dispuse simetric în raport cu axa Oy dirijată către y negativ.

Vom calcula pe a din relația:

$$\cos 112^\circ=\frac{b_3b_4+c_3c_4+d_3d_4}{\sqrt{b_3^2+c_3^2+d_3^2}\cdot\sqrt{b_4^2+c_4^2+d_4^2}}=\frac{a^2-1/2}{a^2+1/2}=-0{,}375$$

de unde $a^2=0{,}228$ și $a=0{,}477$.

Unghiul (h_1, h_2) se poate calcula astfel:

$$\cos(h_1,h_2)=\frac{b_1b_2+c_1c_2+d_1d_2}{\sqrt{b_1^2+c_1^2+d_1^2}\cdot\sqrt{b_2^2+c_2^2+d_2^2}}=-\frac{a^2}{1-a^2}=-0{,}294,$$

de unde $(h_1, h_2)=107^\circ$. Se observă că variația unghiurilor este simetrică față de hibridizarea simetrică ($109{,}5^\circ$).

Hibridizarea tetraedrică se întîlnește la combinațiile: SiX_4, Si_nH_{2n+2}, NH_4^+, R_4N^+, R_4As^+, BF_4^-, HgX_4^{2-}, ZnX_4^{2-}, CdX_4^{2-}, XO_4^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-} etc.

Tot o hibridizare tetraedrică este și sd^3. Acest tip de hibridizare se întîlnește la compușii: TiO_4^{4-}, VO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, MnO_4^{2-} etc.

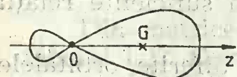


Fig. 1.37. Centrul de greutate al orbitalei hibride h.
a — liniară;
b — unghiulară.

b) *Centrul de greutate al orbitalelor*. Posibilitățile de formare a unei legături se pot aprecia calculînd, în mod simplu, centrul de greutate al orbitalei respective. Astfel, referindu-ne la o orbitală hibridă de tipul:

$$h=\alpha s+\sqrt{1-\alpha^2}p$$

dirijată după oz, să calculăm centrul său de greutate G (fig. 1.37).

Să considerăm că cele două orbitale atomice sînt $2s$ și $2p_z$, adică

$$(2s)=\frac{(Z/a_0)^{3/2}}{4\sqrt{2\pi}}\cdot\left(\frac{Zr}{a_0}-2\right)e^{-Zr/2a_0}$$

$$(2p_z)=\frac{(Z/a_0)^{3/2}}{4\sqrt{2\pi}}\cdot\frac{Zr}{a_0}\cdot e^{-Zr/2a_0}\cos\theta$$

Axa oz este o axă de revoluție. Centrul de greutate G este situat pe axa oz. Avem:

$$\overline{OG}=\frac{\Sigma q_i z_i}{\Sigma q_i}=\frac{\int z h^2 d\tau}{\int h^2 d\tau}$$

Dar $\int h^2 d\tau=1$ și $h^2=\alpha^2 s^2+2\alpha\sqrt{1-\alpha^2}sp+(1-\alpha^2)p^2$
deci

$$\overline{OG}=\alpha^2\int zs^2 d\tau+2\alpha\sqrt{1-\alpha^2}\int z\,sp\,d\tau+(1-\alpha^2)\int z\,p^2 d\tau=2\alpha\sqrt{1-\alpha^2}\int z\,s\,p\,d\tau$$

deoarece $\int zs^2 d\tau=\int zp^2 d\tau=0$, adică centrul de greutate al unei orbitale sferice pure, este zero, adică coincide cu nucleul.

Deoarece $z=r\cos\theta$ și să punem, $Zr/a=\rho$, rezultă:

$$I=\int zsp\,d\tau=1/32\pi(Z/a_0)^2\int(\rho-2)\rho^2\cos^2\theta\, e^{-\rho}\,d\tau$$

și în coordonate polare cu $d\tau=r^2\sin\theta d\theta d\varphi$:

$$I=1/32\,\pi(a_0/Z)\int_0^{\infty}(\rho-2)\rho^4 e^{-\rho}\,d\rho\int_0^{\pi}\cos^2\theta\sin\theta d\theta\int_0^{2\pi}d\varphi=3(a_0/Z).$$

Avem deci: $\overline{OG^-}=6\alpha\sqrt{1-\alpha^2}\,\dfrac{a_0}{Z}$.

Aplicînd relația de mai sus la orbitalele pure $2s$, $2p$ și la cele hibride sp^3, sp^2 și sp se obține tabelul 1.29. Din tabel se pot trage două concluzii: întîi, centrul de greutate se apropie de nucleu cînd Z crește și apoi centrul de greutate scade de la sp la sp^2 și sp^3.

Tabelul 1.29

Centrul de greutate al unor orbitale

Orbital	Valoarea α	$\overline{OG^-}$
s	0	0
p	0	0
sp	$1/\sqrt{2}$	$3a/Z$
sp^2	$1/\sqrt{3}$	$2{,}83\ a/Z$
sp^3	$1/2$	$2{,}60\ a/Z$

1.2.4.4. Hibridizarea plan pătrată dsp^2

Această hibridizare se obține prin combinarea liniară a orbitalelor atomice s, p și d. Posibilitatea formării acestor orbitale hibride se poate observa din figura 1.38 în care, din combinațiile liniare $\psi_{3s}+\psi_{3p_x}+\psi_{3d_{x^2-y^2}}$

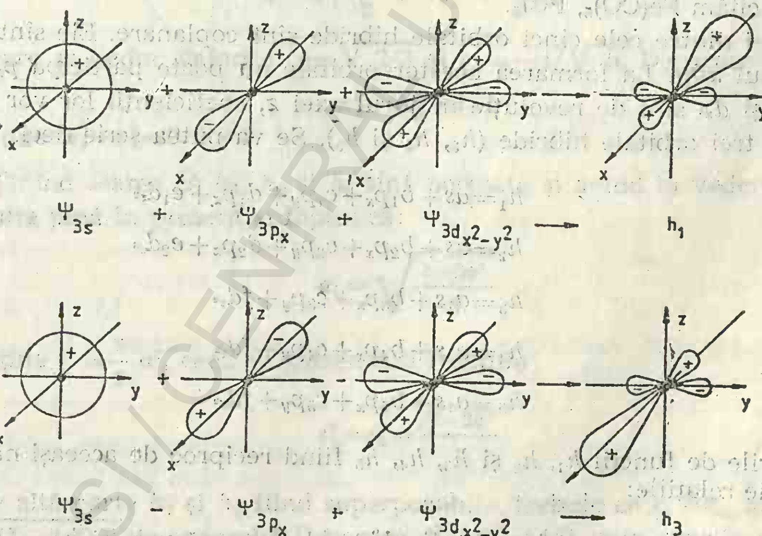


Fig. 1.38. Formarea orbitalelor hibride *spd*.

și $\psi_{3s}-\psi_{3p_x}+\psi_{3d_{x^2-y^2}}$, se pot forma două orbitale hibride orientate pe direcția axei x. În mod asemănător din combinațiile liniare $\psi_{3s}+\psi_{3p_y}-\psi_{3d_{x^2-y^2}}$

și $\psi_{3s}-\psi_{3p_y}-\psi_{3d_{x^2-y^2}}$, se pot forma două orbitale hibride în direcția axei y. Se obține în acest mod hibridizarea dsp^2 plan-pătrată. Folosind una din metodele expuse anterior, se determină coeficienții următorului set de orbitale hibride:

$$h_1=\frac{1}{2}(s+\sqrt{2}p_x+d_{x^2-y^2})$$

$$h_2=\frac{1}{2}(s+\sqrt{2}p_y-d_{x^2-y^2})$$

$$h_3=\frac{1}{2}(s-\sqrt{2}p_x+d_{x^2-y^2})$$

$$h_4=\frac{1}{2}(s-\sqrt{2}p_y-d_{x^2-y^2})$$

O simetrie plan-pătrată se întîlnește în combinațiile complexe ale Pt (II), Pd (II), Ir (II), Ni (II) cu număr de coordinație patru. În cazul acestor combinații complexe participă la hibridizare orbitalele $(n-1)d$, ns și np. Acest fapt este posibil deoarece diferențele dintre energiile și densitățile electronice ale orbitalelor atomice nu sînt prea mari.

1.2.4.5. Hibridizarea bipiramidă trigonală

Există unii compuși cu structură de bipiramidă trigonală. Dintre aceștia cităm $Fe(CO)_5$, PCl_5.

Trei dintre cele cinci orbitale hibride sînt coplanare. Ele sînt situate în planul xOy. La formarea acestor orbitale nu poate participa p_z. Deoarece s și d_{z^2} sînt de revoluție în jurul axei z, coeficienții lor vor fi egali în cele trei orbitale hibride (h_3, h_4 și h_5). Se va putea scrie deci:

$$h_1=as+b_1p_x+c_1p_y+d_1p_z+e_1d_{z^2}$$

$$h_2=as+b_2p_x+c_2p_y+d_2p_z+e_2d_{z^2}$$

$$h_3=a_1s+b_3p_x+c_3p_y+fd_{z^2}$$

$$h_4=a_1s+b_4p_x+c_4p_y+fd_{z^2}$$

$$h_5=a_1s+b_5p_x+c_5p_y+fd_{z^2}$$

Grupurile de funcții h_1, h_2 și h_3, h_4, h_5 fiind reciproc de aceeași natură se pot scrie relațiile:

$$|e_1|=|e_2| \quad \text{și} \quad b_1^2+c_1^2+d_1^2=b_2^2+c_2^2+d_2^2 \quad \text{pentru } h_1 \text{ și } h_2$$

$$b_3^2+c_3^2=b_4^2+c_4^2=b_5^2+c_5^2 \quad \text{pentru } h_3, h_4 \text{ și } h_5$$

Alegînd axele x și y astfel ca $b_3=0$ și $c_3>0$, funcțiile h_4 și h_5 fiind ortogonale cu h_3, se deduce că $c_3=c_5$, ceea ce antrenează $b_4^2=b_5^2$. Deoarece

b_4 nu poate fi egal cu b_5, orbitala h_4 nu va fi diferită de h_5 și trebuie ca $b_5=-b_4$. Din cele de mai sus urmează:

$$h_3=a_1s+c_3p_y+fd_z^2$$

$$h_4=a_1s+b_4p_x+c_4p_y+fd_z^2$$

$$h_5=a_1s-b_4p_x+c_4p_y+fd_z^2$$

Scriind că h_4 este normată și ortogonală cu h_5, se obține:

$$a_1^2+b_4^2+c_4^2+f^2=1$$
$$a_1^2-b_4^2+c_4^2+f^2=0$$

de unde rezultă că $b_4^2=1/2$, ceea ce antrenează $b_1^2=b_2^2=0$. Să luăm $b_4=1/\sqrt{2}$. Pe de altă parte:

$$a_1^2+c_3^2+f^2=1$$

$$a_1^2+c_4^2+f^2=1-b_4^2=\frac{1}{2}$$

$$a_1^2+c_3c_4+f^2=0$$

Din aceste relații rezultă:

$$c_3^2-c_4^2=\frac{1}{2} \text{ și } c_3^2-1=c_3c_4$$

din care se deduc valorile $c_3=\sqrt{2/3}$ și $c_4=-1/\sqrt{6}$. Deoarece:

$$c_3^2+2c_4^2=1,$$

se obține $c_1^2=c_2^2=0$.

Ținînd seama că h_3, h_4 și h_5 sînt normate și avînd în vedere relațiile obținute pînă în prezent și faptul că:

$$a_1=\sqrt{\frac{1-2a^2}{3}}$$

se obține $f^2=\frac{2}{3}a^2$, ceea ce antrenează relațiile

$$e_1^2=e_2^2=\frac{1-2a^2}{2}$$

Pe de altă parte h_1 și h_2 fiind superpozabile, trebuie ca $e_1=e_2$, adică egale cu $\sqrt{(1-2a^2)/2}$ de exemplu. Deoarece $d_1^2=d_2^2=1/2$, vom avea în mod necesar $d_1=1/\sqrt{2}$ și $d_2=-1/\sqrt{2}$, pentru ca orbitalele h_1 și h_2 să fie distincte. Semnul lui f se va determina scriind că h_1 și h_3 de exemplu sînt ortogonale:

$$aa_1+fe_1=0$$

Deoarece a, a_1 și e_1 sînt pozitivi, trebuie ca f să fie negativ. În concluzie, se ajunge la următorul set de orbitale hibride sub formă de bipiramidă trigonală, notate simbolic sp^3d:

$$h_1 = as + \frac{1}{\sqrt{2}} p_z + \sqrt{\frac{1-2a^2}{2}} d_{z^2}$$

$$h_2 = as - \frac{1}{\sqrt{2}} p_z + \sqrt{\frac{1-2a^2}{2}} d_{z^2}$$

$$h_3 = \sqrt{\frac{1-2a^2}{3}} s + \sqrt{\frac{2}{3}} p_y - a\sqrt{\frac{2}{3}} d_{z^2}$$

$$h_4 = \sqrt{\frac{1-2a^2}{3}} s + \frac{1}{\sqrt{2}} p_x - \frac{1}{\sqrt{6}} p_y - a\sqrt{\frac{2}{3}} d_{z^2}$$

$$h_5 = \sqrt{\frac{1-2a^2}{3}} s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x - \frac{1}{\sqrt{6}} p_y - a\sqrt{\frac{2}{3}} d_{z^2}$$

Se poate verifica faptul că h_3, h_4 și h_5 sînt identice și fac între ele unghiuri de 120° și că orbitalele hibride h_1 și h_2 au o simetrie de revoluție în jurul axei z.

Fiind vorba de două grupuri de orbitale hibride, vom avea și două tipuri de legături prin aceste orbitale. Se știe că acest fapt este verificat

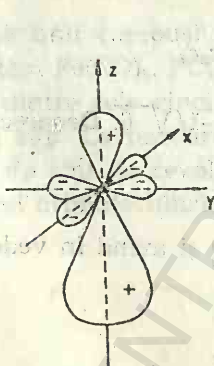


Fig. 1.39. Orbitala hibridă, $h_2(s-p_z+d_{z^2})$.

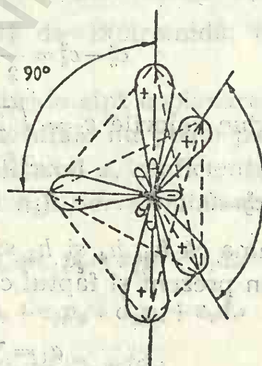


Fig. 1.40. Hibridizarea sp^3d.

pentru PCl_5 în care lungimea legăturilor este diferită și în consecință energiile de legături sînt și ele diferite, particularizînd doi atomi de clor, dacă avem în vedere reacția:



$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$$

O orbitală hibridă h_2 se observă în figura 1.39. Cele două orbitale polare h_4 și h_5 fac între ele un unghi de 180° și cu celelalte orbitale hibride unghiuri de 90°.

Deci cele cinci orbitale hibride nu sînt echivalente. Hibridizarea sp^3d este imperfectă. Aspectul celor cinci orbitale hibride, sub formă de bipiramidă trigonală, se observă în figura 1.40.

1.2.4.6. Hibridizarea octaedrică

a) Se cunosc o serie de molecule și ioni complecși ca SF_6, UF_6, PF_6^-, SiF_6^{2-}, AlF_6^{3-}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ care posedă o structură octaedrică. Un octaedru se obține dintr-un cub ale cărui vîrfuri se transformă în fețe (fig. 1.41). Tabelul de caractere care sintetizează transformările de simetrie ale unui grup de șase puncte plasate în vîrful unui octaedru regulat se obține prin procedeele expuse anterior. Aceasta se observă în tabelul 1.30.

Tabelul 1.30

Tabelul de caractere reductibile ale vîrfurilor octaedrului

S	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2'$	$6C_4$	i	$8iC_3$	$3iC_2$	$6iC_2'$	$6iC_4$
Γ_{oct}	6	0	2	0	2	0	0	4	2	0

Reducerea sistemului de caractere al reprezentărilor reductibile după sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile (Anexa 1) al grupului O_h cu ajutorul formulei (1.24) furnizează următoarea relație:

$$\Gamma_{oct} = A_{1g} + E_g + T_{1u}(O_h)$$

Se pune problema de a căuta un set de funcții proprii atomice care să se transforme sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului octaedric ca și reprezentările ireductibile din relația de mai sus.

Deoarece funcțiile proprii s rămîn invariabile sub acțiunea tuturor operațiilor de simetrie, înseamnă că se comportă ca și reprezentarea total simetrică $A_{1g}(O_h)$.

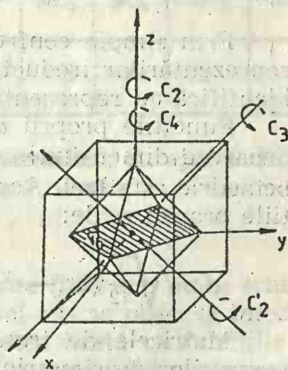


Fig. 1.41. Elemente de simetrie în cub și octaedru.

Funcțiile p se comportă sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului octaedric în modul arătat de matricele de transformare alăturate:

E	$\hat{E}p_x$	$\hat{E}p_y$	$\hat{E}p_z$
p_x	1	0	0
p_y	0	1	0
p_z	0	0	1

C_3		
0	0	1
1	0	0
0	1	0

C_2		
−1	0	0
0	−1	0
0	0	1

C_2'		
0	1	0
1	0	0
0	0	−1

C_4		
0	−1	0
1	0	0
0	0	1

Funcţiile p fiind impare, toate operaţiile de simetrie multiplicate cu inversiunea au caracterele din matricele anterioare multiplicate cu —1. În consecinţă, rezultă sistemul de caractere al grupului de funcţii proprii atomice p dat în tabelul 1.31.

Tabelul 1.31

Caracterele reprezentărilor reductibile ale funcţiilor p sub acţiunea operaţiilor grupului O_h

S	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2'$	$6C_4$	i	$8iC_3$	$3iC_2$	$6iC_2'$	$6iC_4$
χ_{Γ_p}	3	0	−1	−1	1	−1	0	1	1	−1

Prin simpla confruntare a acestui sistem de caractere cu caracterele reprezentărilor ireductibile ale grupului octaedric O_h se observă că Γ_p se identifică cu reprezentarea ireductibilă $T_{1u}(O_h)$.

Funcţiile proprii d (5 funcţii) constituie o reprezentare reductibilă deoarece dimensiunea maximă a reprezentărilor ireductibile ale grupului octaedric este trei. Această bază de reprezentări este constituită din funcţiile proprii reale:

$$d_1=\sqrt{\frac{1}{12}}(2z^2-x^2-y^2),\quad d_2=\frac{1}{2}(x^2-y^2),\quad d_3=xy,\quad d_4=xz,\quad d_5=yz$$

Matricele de transformare ale acestor funcţii proprii sub acţiunea operaţiilor de simetrie ale grupului octaedric sînt date în continuare.

E	$\widehat{Ed_1}$	$\widehat{Ed_2}$	$\widehat{Ed_3}$	$\widehat{Ed_4}$	$\widehat{Ed_5}$
$\sqrt{\frac{1}{12}}(2z^2-x^2-y^2)$	1	0	0	0	0
$\frac{1}{2}(x^2-y^2)$	0	1	0	0	0
xy	0	0	1	0	0
xz	0	0	0	1	0
yz	0	0	0	0	1

C_3				
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	0
$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	0
0	0	0	1	0
0	0	0	0	1
0	0	1	0	0

$$C_2\ \left(\begin{array}{cc|ccc} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{array}\right) \qquad C_2'\ \left(\begin{array}{cc|ccc} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \end{array}\right) \qquad C_4\ \left(\begin{array}{cc|ccc} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{array}\right)$$

Sistemul de caractere al acestor reprezentări reductibile se constituie sub forma tabelului 1.32. Reducerea acestei baze după sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului octaedric, cu ajutorul formulei (1.24) sau prin simplă confruntare, furnizează relația:

Tabelul 1.32

Caracterele reprezentărilor reductibile ale funcțiilor Γ_d sub acțiunea operațiilor grupului O_h

S	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2'$	$6C_4$	i	$8iC_3$	$3iC_2$	$6iC_2'$	$6iC_4$
χ_{Γ_d}	5	−1	1	1	−1	5	−1	1	1	−1

$$\Gamma_d = E_g + T_{2g}(O_h)$$

Indicele g arată că funcțiile d, fiind funcții pare (gerade), nu-și schimbă semnul sub acțiunea inversiunii. Relația de mai sus se observă imediat și din aspectul matricelor de transformare. Acestea arată că funcțiile d_1 și d_2 se transformă numai în ele însele și aparțin deci unei reprezentări ireductibile bidimensionale (E_g), pe cînd funcțiile d_3, d_4 și d_5 se transformă numai în ele însele și se comportă sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului octaedric, ca reprezentarea tridimensională $T_{2g}(O_h)$.

În concluzie, reprezentarea octaedrică Γ_{oct} poate fi indusă de o funcție proprie s, de trei funcții proprii p și de două funcții proprii d(d_{z^2} și $d_{x^2-y^2}$). Transformarea inversă acționează asupra bazei reduse d^2sp^3 și o transformă în funcțiile hibride, dirijate spre vîrfurile octaedrului din figura 1.41. Se obține, în acest caz, setul de funcții hibride:

$$h_1 = \sqrt{\frac{1}{6}}\,s + \sqrt{\frac{1}{2}}\,p_z + \sqrt{\frac{1}{3}}\,d_{z^2}$$

$$h_2 = \sqrt{\frac{1}{6}}\,s - \sqrt{\frac{1}{2}}\,p_z + \sqrt{\frac{1}{3}}\,d_{z^2}$$

$$h_3 = \sqrt{\frac{1}{6}}\,s + \sqrt{\frac{1}{2}}\,p_x + \sqrt{\frac{1}{12}}\,d_{z^2} + \frac{1}{2}\,d_{x^2-y^2}$$

$$h_4 = \sqrt{\frac{1}{6}} s - \sqrt{\frac{1}{2}} p_x + \sqrt{\frac{1}{12}} d_{z^2} + \frac{1}{2} d_{x^2-y^2}$$

$$h_5 = \sqrt{\frac{1}{6}} s + \sqrt{\frac{1}{2}} p_y + \sqrt{\frac{1}{12}} d_{z^2} - \frac{1}{2} d_{x^2-y^2}$$

$$h_6 = \sqrt{\frac{1}{6}} s - \sqrt{\frac{1}{2}} p_y + \sqrt{\frac{1}{12}} d_{z^2} - \frac{1}{2} d_{x^2-y^2}$$

Prin urmare, se pot forma șase legături σ dirijate spre vîrfurile unui octaedru regulat, combinînd liniar o funcție proprie *s*, trei funcții proprii *p* și două funcții proprii *d* (fig. 1.42). O asemenea hibridizare se numește *hibridizare octaedrică* și se notează simbolic d^2sp^3. Cele șase legături sînt echivalente. Hibridizarea expusă mai sus este simetrică.

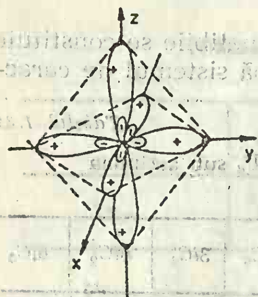


Fig. 1.42. Orbitalele hibride octaedrice d^2sp^3.

În cazul unui compus de tipul MX_4Y_2, cu patru legături identice într-un plan ecuatorial și două legături identice între ele dar diferite de primele și dirijate spre cele două vîrfuri opuse corespunzătoare bipiramidelor pătrate, este vorba de o hibridizare octaedrică nesimetrică.

b) Să analizăm cazul numărului de coordinație șase cu mijloacele expuse de G. E. Kimball [21] în celebrul articol asupra valenței dirijate. Șase legături pot fi aranjate simetric în spațiu în trei moduri: în vîrfurile unui octaedru regulat, în vîrfurile unei prisme trigonale sau în vîrfurile unei antiprisme trigonale.

Aceste cazuri aparțin grupurilor punctuale O_h, D_{3h} și D_{3d}. Problema respectivă se rezolvă în mai multe etape.

În primul rînd se scriu matricele de transformare ale celor șase vîrfuri ale poliedrului respectiv, corespunzătoare tuturor operațiilor de simetrie ale fiecărui grup de mai sus. Din aceste matrice rezultă sistemul de caractere reductibile. Acest sistem de caractere pentru legăturile σ se reduce după sistemul de caractere al reprezentărilor grupului punctual respectiv. Se obține în acest fel linia σ din tabelele de mai jos.

Pentru formarea legăturilor π se determină proprietățile de transformare ale unor segmente duble dispuse la 90° unul față de celălalt și la 90° față de axa legăturii σ. Dimensiunea reprezentării legăturii π este dublă față de a legăturii σ. Prin urmare, fiindcă există două orbitale *p* pentru fiecare atom din vîrful poliedrului implicate în formarea legăturii π, reprezentarea π este dublă față de cea σ.

Formarea legăturii π implică deci o pereche de electroni, sau mai multe în orbitale care nu sînt simetrice față de axa legăturii σ. Aceste orbitale sînt antisimetrice față de un plan ce trece prin axa legăturii σ.

O imagine asupra formării legăturii π într-un compus tetraedric se observă în figura 1.43. În acest caz este vorba de o legătură π între o orbitală d_{z^2} a atomului central și orbitele *p* ale celor patru liganzi. Menționăm faptul că un grafic asemănător se poate prezenta și pentru orbitala $d_{x^2-y^2}$ care poate forma legături π cu orbitalele *p* ale liganzilor. Pentru

acest motiv, în tabelul 1.38 sînt prevăzute două orbitale d (d^2) formatoare de legături π puternice.

Se găsește astfel că în cazul unui octaedru, printre reprezentările ireductibile ale legăturii π apare reprezentarea T_{2g}, adică orbitalele d_{xy}, d_{xz} și d_{yz} ale atomului central pot forma legături π cu atomii din vîrfurile octaedrului, bineînțeles dacă aceștia au orbitale de legătură π disponibile.

Prin procedee expuse anterior se analizează comportarea orbitalelor s, p și d sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului respectiv. Sistemul de caractere obținut se reduce după sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului punctual în discuție.

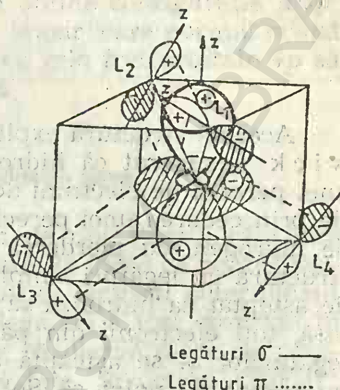


Fig. 1.43. Legături π într-un compus tetraedric ML_4 (sp^3) de tip $d_{z^2}p$.

Pentru numărul de coordinație șase se obțin tabelele 1.33, 1.34 și 1.35. Tabelul 1.33 arată că legăturile octaedrice σ sînt formate numai de configurația d^2sp^3 și nu de altele.

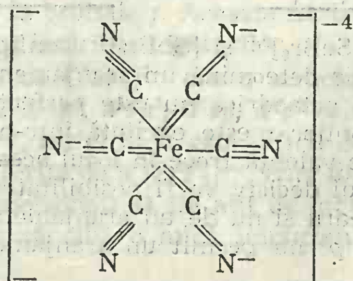
Această configurație se observă în ionii metalelor de tranziție și în molecule ca SF_6, în care un electron s și unul p al sulfului sînt excitați în nivelul d următor. Tot acest tabel arată că toate cele trei orbitale d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} sînt capabile să formeze legături π. În ionul $[Fe(CN)_6]^{-4}$,

Tabelul 1.33

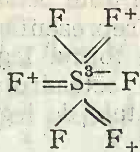
Tabel de reducere pentru legăturile octaedrice

O_h	A_{1g}	A_{1u}	A_{2g}	A_{2u}	E_g	E_u	T_{1g}	T_{1u}	T_{2g}	T_{2u}
s	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
p	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
d	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0
σ	1	0	0	0	1	0	0	1	0	0
π	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1

aceste trei orbitale ale ferului pot ceda cele trei perechi de electroni atomilor de azot, obținîndu-se structura:



În SF_6 cele trei orbitale menţionate mai sus sînt neocupate şi pot accepta perechi de electroni de la atomii de fluor, dînd structura:



Această structură explică marea rezistenţă a SF_6 la hidroliză. Sidgwick a sugerat că hidroliza halogenurilor are loc fie prin acceptarea unei perechi de electroni de la molecula de apă, urmată de descompunere, fie prin cedarea unei perechi neparticipate de la atomul central la atomul de hidrogen, cu pierderea unui acid hipohalogenat. Ţinînd seama de o structură cu legături simple în SF_6, primul mecanism este posibil şi este de aşteptat ca hidroliza să se facă uşor. Cu o structură cu duble legături însă, toţi electronii din pătura externă a sulfului participă la formarea legăturilor şi se aşteaptă aceeaşi inerţie a SF_6 ca şi pentru CCl_4. Este interesant de notat că SeF_6 se aseamănă cu SF_6, însă TeF_6 hidrolizează uşor. Aceasta trebuie să fie datorită posibilităţii atomului de telur de a accepta o pereche de electroni de la atomul de oxigen în orbitalele vacante $4f$.

În MoS_2 şi WS_2 cristaline aranjamentul este prismatic, ceea ce corespunde configuraţiei d^4sp, aşa cum a arătat Hultgren [3]. Tabelul 1.34 indică faptul că două orbitale libere ale atomului central nu pot forma legături π puternice. Configuraţia d^5p poate sta de asemenea la baza unui aranjament prismatic, dar nu se cunosc exemple în acest sens.

Tabelul 1.34

Tabel de reducere pentru legături trigonal prismatice

D_{3h}	A_1'	A_1''	A_2'	A_2''	E'	E''
s	1	0	0	0	0	0
p	0	0	0	1	1	0
d	1	0	0	0	1	1
σ	1	0	0	1	1	1
π	1	1	1	1	2	2

Tabelul 1.35

Tabel de reducere pentru legături de antiprismă trigonală

D_{3d}	A_{1g}	A_{1u}	A_{2g}	A_{2u}	E_g	E_u
s	1	0	0	0	0	0
p	0	0	0	1	0	1
d	1	0	0	0	2	0
σ	1	0	0	1	1	1
π	1	1	1	1	2	2

În cazurile ionilor $[SeBr_6]^{2-}$ şi $[SbBr_6]^{3-}$ configuraţia electronică este p^3d^3. Această configuraţie determină un aranjament de antiprismă (tabelul 1.35), adică simetria octaedrică nu este perfectă. Dacă însă perechea neparticipantă a electronilor s este excitată într-o orbitală d şi una din perechile electronilor de valenţă trece în locul acesteia, configuraţia va fi octaedrică d^2sp^3. Factorul decisiv va fi posibilitatea de a se forma duble legături oferite de octaedru şi nu de un aranjament antiprismatic. Configuraţiile d^2sp^3, d^5s şi d^4p^2 nu permit un aranjament în care toate legăturile să fie echivalente.

Deoarece configurația d^3sp^2 poate forma legături de un tip mixt, ca de exemplu tetraedrice d^3s și unghiulare p^2, legăturile vor fi slabe. Molecule care este de așteptat să aibă acest aranjament, ca de exemplu $[Fe(CN)_6]^{3-}$, își rearanjează electronii spre a se obține configurația d^2sp^3 mai stabilă. În exemplul $[Fe(CN)_6]^{3-}$ electronul impar care normal ocupă orbitala $4p$, trece într-o orbitală $3d$, permițînd ca cele trei orbitale $4p$ să devină disponibile pentru hibridizarea octaedrică.

1.2.4.7. Hibridizarea în combinații cu numărul de coordinație șapte

Numărul de coordinație șapte este extrem de rar. Faptul că apare numai în cazul atomilor grei ca Zr, Ta, I și Cf duce la ideea că pentru stabilizare sînt necesari electroni f, deși este posibil ca factorul determinant să fie volumul ionului. Aranjamentul a șapte legături a fost observat în cazul combinației $[ZrF_7]^{3-}$ care se poate admite că derivă dintr-un octaedru, prin adaosul unui atom în centrul unei fețe. Structura $[TaF_7]^{3-}$ poate fi obținută dintr-o prismă trigonală prin adăugarea unui atom în centrul unei fețe pătrate. Tabelele de reducere ale acestor două aranjamente sînt 1.36 și 1.37.

Tabelul 1.36

Tabel de reducere pentru legături de tipul $[ZrF_7]^{3-}$

C_{3v}	A_1	A_2	E
s	1	0	0
p	1	0	1
d	1	0	2
f	2	1	2
σ	3	0	2
π	2	2	5

Tabelul 1.37

Tabel de reducere pentru legături de tipul $[TaF_7]^{3-}$

C_{2v}	A_1	A_2	B_1	B_2
s	1	0	0	0
p	1	0	1	1
d	2	1	1	1
f	2	1	2	2
σ	3	1	2	1
π	3	3	4	4

Din tabelul 1.36 se observă că dacă nu sînt implicate orbitale f, $[ZrF_7]^{3-}$ poate deriva din configurațiile d^3sp^3 și d^5sp.

Configurația așteptată pentru $[ZrF_7]^{3-}$ este d^5sp, așa încît nu este necesar să se facă apel la orbitale f. Aceasta nu trebuie să împiedice folosirea orbitalelor f pentru întărirea legăturilor.

Tabelul 1.37 arată că $[TaF_7]^{3-}$ are o structură care este posibil să apară din configurațiile d^3sp^3, d^4sp^2, d^5sp, d^4p^3 și d^5p^2. Ionul $[TaF_7]^{2-}$ este izoelectronic cu $[ZrF_7]^{3-}$, astfel încît este dificil de înțeles pentru ce preferă o structură a sa diferită de a $[ZrF_7]^{3-}$. Este totuși posibil ca legăturile în toți compușii heptacoordinați să fie atît de ionice, încît natura dirijată a legăturilor covalente să aibă o mică importanță pentru aranjamentul atomilor.

Tipurile principale de hibridizări sînt trecute în tabelul 1.38.

Tabelul 1.38

Tipuri de hibridizări

Număr de coordinaţie	Hibridizarea, legături σ	Simetria legăturilor	Orbitale pentru legături π	
			Tari	Slabe
2	sp	liniar	p^2d^2	
	dp	liniar	p^2d^2	
	p^2	unghiular	$d(pd)$	$d(sd)$
	ds	unghiular	$d(pd)$	$p(pd)$
	d^2	unghiular	$d(dp)$	$p(spd)$
3	sp^2	plan trigonal	pd^2	p^2
	dp^2	plan trigonal	pd^2	p^2
	ds^2	plan trigonal	pd^2	p^2
	d^3	plan trigonal	pd^2	p^2
	dsp	plan asimetric	pd^2	$(pd)d$
	p^3	piramidă trigonală		$(sd)d^4$
	d^2p	piramidă trigonală		$(sd)p^2d^2$
4	sp^3	tetraedru	d^2	d^3
	d^3s	tetraedru	d^2	p^3
	dsp^2	plan tetragonal	d^3p	
	d^2p^2	plan tetragonal	d^3p	
	d^2sp	tetraedru neregulat		d
	dp^3	tetraedru neregulat		s
	d^3p	tetraedru neregulat		s
	d^4	piramidă tetragonală	d	$(sp)d$
5	dsp^3	bipiramidă	d^2	d^2
	d^3sp	bipiramidă	d^2	p^2
	d^2sp^2	piramidă tetragonală	d	pd^2
	d^4s	idem	d	p^3
	d^2p^3	idem	d	sd^2
	d^4p	idem	d	sp^2
	d^3p^2	plan pentagonal	d^2p	
	d^5	piramidă pentagonală		$(sp)p^2$
6	d^2sp^3	octaedru	d^3	
	d^4sp	prismă trigonală		p^2d
	d^5p	idem		p^2s
	d^3p^3	antiprismă trigonală		sd
	d^3sp^2	mixt		
	d^5s	mixt		
	d^4p^2	mixt		
7	d^3sp^3	ZrF_7^{3-}		d^2
	d^5sp	ZrF_7^{3-}		p^2
	d^4sp^2	TaF_7^{2-}		dp
	d^4p^3	TaF_7^{2-}		ds
	d^5p^2	TaF_7^{2-}		ps
8	d^4sp^3	dodecaedru	d	
	d^5p^3	antiprismă		s
	d^5sp^2	prismă cu feţe centrate	p	

1.2.4.8. Concluzii asupra teoriei hibridizării

Se poate spune, în concluzie, că teoria hibridizării nu prevede existența, forța și configurația legăturilor, ci o justifică după postularea ei. Teoria hibridizării este o metodă de a explica legătura direcțională și nu cauza care provoacă proprietățile direcționale. Metoda prevede prea multe structuri sterice, unele chiar necunoscute în realitate.

Pentru a înlătura aceste critici, P a u l i n g a introdus conceptul de *forță de legătură*. Am văzut că o legătură este cu atît mai stabilă cu cît suprapunerea orbitalelor de legătură este mai mare.

Pauling a propus să se ia ca *forță de legătură* modulul părții unghiulare a funcțiilor proprii de legătură. Acesta este 1 pentru orbitalele *ns* și $\sqrt{3}$ pentru orbitalele *np* în direcția în care partea unghiulară are valoarea maximă, adică 1.

Rezultă că funcțiile hibride care corespund la structurile cele mai simple (tetraedru, octaedru etc.) sînt combinațiile liniare care au forța de legătură maximă pe direcția legăturii. Acestea sînt capabile să formeze cele mai stabile legături. Astfel, de exemplu, pentru un tetraedru avem o orbitală *s* și trei orbitale *p* la dispoziție pentru a realiza orbitale de tipul: $as+bp_x+cp_y+dp_z$. Valorile a, b, c, d trebuie astfel alese ca forța de legătură să fie maximă. Alegînd pentru prima orbitală hibridă direcția (111), adică o direcție echidistantă de axele x, y, z, se conchide că p_x, p_y și p_z contribuie în egală măsură la această orbitală hibridă:

$$h=a+3bp \qquad (1.36)$$

Fiindcă o orbitală *p* are o forță de legătură de $\sqrt{3}$ ori mai mare decît una *s*, obținem pentru forța F de legătură:

$$F=a+3b\sqrt{3}$$

și normînd funcția (1.36) se obține $3b=\sqrt{1-a^2}$, de unde:

$$F=a+\sqrt{3}\sqrt{1-a^2}.$$

Dacă această forță de legătură trebuie să aibă o valoare maximă, atunci se poate scrie:

$$\frac{dF}{da}=1-\frac{\sqrt{3}\,a}{\sqrt{1-a^2}}=0$$

de unde se obține $a=1/2$ și orbitala hibridă în direcția (111) devine:

$$h=\frac{1}{2}(s+p_x+p_y+p_z)$$

ceea ce se obținuse într-un paragraf anterior. Celelalte trei combinații liniare ale bazei (s, p_x, p_y, p_z) sînt ortogonale cu prima și furnizează cele patru funcții hibride (pag. 78). Fiecare funcție hibridă are 1/4 caracter *s* și 3/4 caracter *p*. Ele sînt normate și ortogonale, astfel încît metoda găsirii coeficienților se simplifică mult.

Teoria lui Pauling nu scoate în evidență proprietățile de simetrie ale diferitelor tipuri de legături. Energia legăturii calculată mai riguros nu este proporțională cu *forța de legătură* definită mai sus, deși ne ajută să

înlăturăm unele aspecte arbitrare de găsire a combinațiilor liniare hibride prin procedeul matematic grup-teoretic.

Se observă că hibridizarea este un mijloc de a explica legătura chimică dirijată, însă nu este cauza care provoacă proprietățile ei direcționale.

1.2.4.9. Teoria hibridizării în sistemul periodic

Tipurile de hibridizare depind de orbitalele disponibile pentru formarea legăturilor chimice. Halogenii posedă un electron p desperecheat.

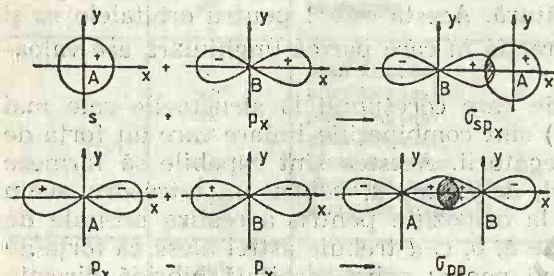


Fig. 1.44. Formarea unor legături σ (MLV).

Acesta poate forma legături cu orbitale s, p sau d. Legăturile σ formate prin intermediul orbitalei respective pure (fig. 1.44) nu sînt importante din punct de vedere stereochimic. Tot așa de bine în acești compuși diato-

Tabelul 1.39

Hibridizarea halogenilor și stereochimia lor

Hibridizare	Perechi	Stare de oxidare	Stereochimie	Exemple
sp	1	1	liniară	ClF, BrF, BrCl
sp^3	2 3	3 5	unghiulară piramidă trigonală	ClO_2^- ClO_3^-, BrO_3^-, HIO_3
$sp^3d_{z^2}$	4 2 3 4	7 1 3 5	tetraedrică liniară formă de T tetraedru deformat	ClO_4^-, IO_4^- Cl_2^-, I_3^- ClF_3 $IO_2F_2^-$
$sp^3d\gamma^2$	4 5	3 5	pentagonală piramidă pentagonală	ICl_4^- IF_5
$sp^3d\gamma^2d\varepsilon$	6 7	7 7	octaedru piramidă pentagonală	IO_6^{5-} IF_7

mici heteronucleari s-ar putea considera o hibridizare *sp* liniară ca în ClF, BrF sau BrCl. Principalele tipuri de hibridizare ale halogenilor se observă în tabelul 1.39. Demn de remarcat este faptul că în compuşi simpli ca ClF_3, IF_5 şi IF_7 se utilizează sigur orbitale *d*. Orbitalele hibride din acest tabel se pot înţelege de pildă prin reprezentarea unei orbitale hibride rezultată din combinarea orbitalelor pure $s+p_z+d_{z^2}$ (fig. 1.45).

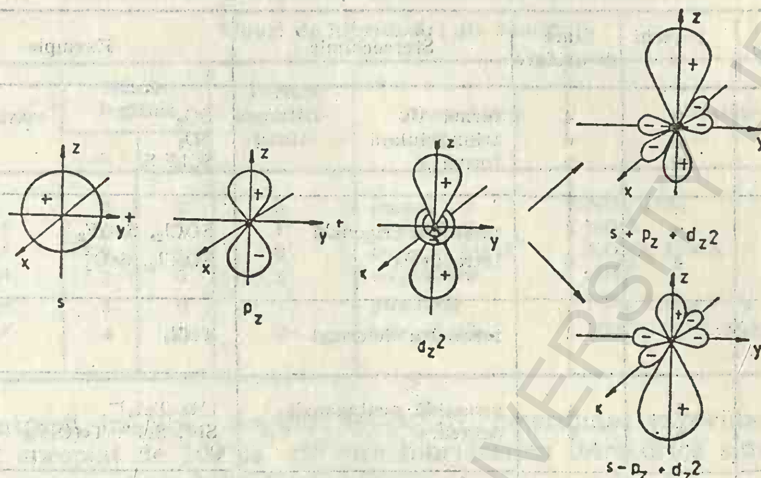


Fig. 1.45. Orbitalul hibrid $sp_zd_{z^2}$.

Se observă că se poate face o combinaţie liniară care prezintă un lob extins în direcţia *z* şi o combinaţie liniară care prezintă un lob extins în direcţia —*z*. O astfel de orbitală face parte din hibridizarea sp^3d^2. Dacă se combină liniar şi celelalte orbitale *p* precum şi $d_{x^2-y^2}$ se obţin şase orbitale hibride (hibridizarea sp^3d^2) care formează şase legături σ dirijate spre vîrfurile unui octaedru.

Distanţele interatomice observate „*d*" în combinaţiile oxigenate ale halogenilor (tabelul 1.40) sînt intermediare între cele de legătură simplă d_1 şi cele de legătură dublă d_2. Aceasta reflectă formarea unor legături duble care nu au fost luate în considerare în tabelul anterior.

Tabelul 1.40

Distanţe interatomice în compuşii oxigenaţi ai halogenilor (Å)

Ionul	*d*	d_1	d_2
ClO_3^-	1,42–1,48	1,65	1,47
ClO_4^-	1,48	1,65	1,47
BrO_3^-	1,54–1,78	1,80	1,62
IO_3^-	1,80–1,89	1,99	1,81
IO_4^-	1,79	1,99	1,81
IO_6^{5-}	1,93	1,99	1,81

Elementele grupei a șasea principale conțin doi electroni neîmperecheați care fac unghiuri de 90°. Pe lîngă posibilitatea de a forma legături chimice prin orbitale pure, acestea pot fi implicate în orbitale hibride. Tipurile de hibridizare a unor compuși ai calcogenilor se observă în tabelul 1.41.

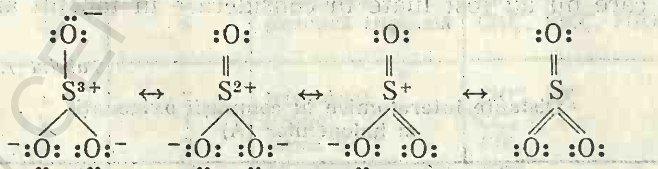
Tabelul 1.41

Stereochimia unor compuși ai calcogenilor

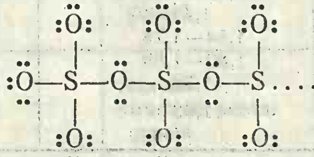
Hibridizare	Perechi σ	Stare de oxidare	Stereochimie	Exemple
sp^2	2	4	formă V	SO_2
	3	6	triunghiulară	SO_3
	2	2	formă V	SCl_2, S_8
sp^3	3	4	piramidă trigonală	$SOCl_2$, $SeOF_2$
	4	6	tetraedrică	SO_2Cl_2, SeO_4^{2-}
$sp^2d_{z^2}$	4	4	tetraedru deformat	$TeCl_4$
$sp^3d\gamma^2$	5	4	piramidă pentagonală	$[Me\ TeI_4]^-$
	6	6	octaedru	SF^6, SeF^6. $Te(OH)_6$
$sp^3d\gamma^2\ d\varepsilon^2$	6	6	octaedru deformat	$TeNMe_2Ph_2Cl_4$

Starea de hibridizare a unor compuși din tabel a fost discutată mai amănunțit în capitolele anterioare (SF_6, SeF_6, TeF_6).

Tabelul 1.41 conține numai legăturile σ. În cazul SO_3, de exemplu, structura clasică O=S(→O)(→O) nu explică polimerizarea trioxidului de sulf. Prin difracție de electroni s-a stabilit o structură plană cu toate cele trei distanțe S—O egale cu 1,43 Å. Sînt posibile structuri cu dublă legătură S=O, care iau naștere prin participarea unor orbitale $3d$ ale sulfului



Procesul de polimerizare se poate înțelege admițînd completarea lacunei electronice p a sulfului cu un dublet al oxigenului celei de a doua molecule, ținînd seama de prima formulă limită de mai sus:



Cea de a treia formulă este susţinută de tabelul 1.38, care prevede apariţia a trei legături duble pd^2 cu participarea orbitalelor d.

Tipurile de hibridizare ale azotului sînt arătate în tabelul 1.42. Azotul nu posedă orbitale d. Prin urmare, nu formează alte tipuri de hibridizări.

Tabelul 1.42

Tipuri de hibridizări ale azotului

Hibridizare	Număr legături		Perechi neparticipante	Stereochimie	Exemple
	σ	π			
sp	2	2	0	liniară	NO_2, HN_3
sp^2	2	1	1	unghiulară	NOCl
sp^2	3	1	0	trigonal plană	NO_2Cl, HNO_3
sp^3	2	0	2	unghiulară	NH_2^-
sp^3	3	0	1	piramidă	NH_3, NM_3, NX_3
sp^3	4	0	0	tetraedrică	NH_4^+, NR_4^+ M_3NO

Întrucît în NH_3, unghiul H—N—H determinat experimental este 107,3° apropiat de 109°28′ cît cere hibridizarea tetraedrică simetrică, se admite în amoniac o hibridizare sp^3.

Această imagine pentru amoniac lasă liber un dublet neparticipant care ocupă vîrful unui tetraedru deformat, numit mai exact *piramidă trigonală* (fig. 1.46). Această structură ţine seamă de tendinţa amoniacului de a forma legături dative, în care acţionează ca donor. Aşa cum rezultă din acest exemplu, teoria hibridizării nu trebuie privită rigid, în sensul că unghiurile respective sînt strict egale cu cele prevăzute pentru poliedrele respective. Numai în puţine cazuri hibridizarea tetraedrică dintr-un compus implică şi unghiuri de 109°28′ (CH_4, SiH_4, NH_4^+ etc.).

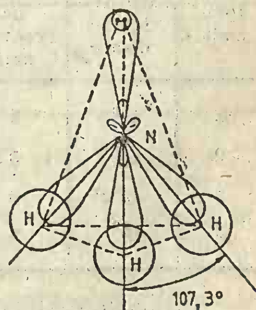


Fig. 1.46. Structura NH_3.

Abaterile de la prevederile hibridizărilor simetrice sînt foarte numeroase. Astfel în NOCl cu hibridizare sp^2, unghiul determinat experimental este 118°, faţă de unghiul de 120° prevăzut de hibridizarea sp^2. Cloramina (NH_2Cl), a cărei structură se explică printr-o hibridizare tetraedrică sp^3, posedă un unghi Cl—N—H de 102°.

Una din căile de explicare a acestor abateri este luarea în considerare a repulsiei perechilor de electroni (cap. 1.2.5).

Tipurile de hibridizări în chimia fosforului sînt date în tabelul 1.43. În cazul fosforului ca şi în cazul azotului există abateri de la unghiurile hibridizărilor simetrice. Astfel, unghiul F—P—F în PF_3 este de 100°, unghiul O—P—Cl în $POCl_3$ este de 103,5°, iar unghiul HO—P—OH în $HOP(OH)_2$ este de 102°, deşi toate aceste substanţe aparţin hibridizării sp^3.

Tabelul 1.43

Tipuri de hibridizări ale fosforului

Hibridizare	Număr legături		Perechi neparticipante	Stereochimie	Exemple
	σ	π			
sp^3	4	0	0	tetraedrică	PH_4^+, PCl_4^-
sp^3	3	0	1	piramidă trigonală	PX_3
sp^3	4	1		tetraedrică	$POCl_3$, PO_4^{3-}, $PO_2F_2^-$
sp^3d	5	0	0	bipiramidă trigonală	PX_5, PF_3Cl_2
sp^3d^2	6	0	0	octaedrică	PF_6^-

Tipurile de hibridizări în chimia carbonului sînt: sp (digonală), sp^2 (trigonală) și sp^3 (tetraedrică). Structura digonală există în CO_2 și CS_2, structură trigonală există în grafit, C_6H_6 și CO_3^{2-}, iar structura tetraedrică în diamant, CH_4 și CX_4.

Tabelul 1.44

Hibridizarea unor ioni ai elementelor din perioada a doua și a treia

Perioada	Tip de hibridizare	Număr de coordinație	Grupa					
			II	III	IV	V	VI	VII
2	sp^3	4	BeF_4^{2-}	BF_4^-	CF_4			
2	sp^2	3		BO_3^{3-}	CO_3^{2-}	NO_3^-		
3	sp^3d^2	6		AlF_6^{3-}	SiF_6^{2-}	PF_6^-	SF_6	
3	sp^3	4			SiO_4^{4-}	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	ClO_4^-

Elementele perioadei a doua și a treia formează oxoacizi și ioni complecși cu florul. Tipurile de hibridizare sînt conținute în tabelul 1.44. Se observă din tabel că tipurile de hibridizare nu variază în perioadă, dar se schimbă în grupă, adică odată cu schimbarea numărului de coordinație, ceea ce este normal.

1.2.4.10. Stabilitatea stărilor hibride

Pentru ca o legătură hibridă să fie stabilă, densitatea norului de electroni hibrid trebuie să se suprapună suficient peste norii electronici ai atomilor vecini. Ei trebuie să fie similari din punct de vedere energetic. Acești factori determină schimbarea tipurilor de hibridizare în grupele și perioadele sistemului periodic. Să considerăm efectul acestor factori asupra stabilității hibridizării sp^3. Trecînd într-o perioadă de la grupa

întîi la grupa a opta, diferența între energia orbitalelor s și p crește. Astfel, în perioada a doua diferența este 1,9 eV la litiu și crește la 26,8 eV la neon. În perioada a treia această diferență este 2,1 eV la sodiu și crește la 13,5 eV la argon. În perioada a patra diferența crește de la 8,2 eV la germaniu pînă la 13,2 eV la kripton.

Ținînd seamă de faptul că hibridizarea are loc între orbitale cu energie apropiată, conchidem că stabilitatea hibridizării scade pe măsură ce diferențele de energie între orbitale sînt mai mari.

Efectul densității electronice a norului hibrid asupra stabilității stării de hibridizare sp^3 se poate ilustra observînd schimbările din molecule similare formate de elemente din aceeași grupă. Astfel starea de hibridizare sp^3 a atomului central în seria H_3N, H_3P, H_3As și H_3Sb devine mai puțin caracteristică pe măsură ce crește volumul atomului central, după cum rezultă din descreșterea unghiului de valență observat experimental (tabelul 1.45). În amoniac (H_3N) unghiul de valență este apropiat de cel făcut de norii hibrizi sp^3. Electronii s ai stibiului din molecula H_3Sb nu participă la hibridizarea sp^3. Altfel spus, legăturile Sb—H se formează cu orbitale p pure.

Tabelul 1.45

Proprietățile fizice ale hidrurilor grupei a V-a principale

Proprietăți	H_3N	H_3P	H_3As	H_3Sb
Unghiuri $H-E-H$	107,3°	93,7°	92°	91°
Lungime $H-E$ (Å)	1,01	1,43	1,52	1,7
Energia legăturii $E-H$, kJ/mol	380	323	281	256

Schimbarea unghiurilor de valență în seria H_2O (104,5°), H_2S (92°), H_2Se (91°) și H_2Te (90°) se explică în același mod.

Starea de hibridizare a elementelor s și p din perioada a treia și următoarele este puternic influențată de prezența orbitalelor d și chiar f. Astfel, orbitalele f fie participă la hibridizare cu orbitalele s și p ale elementelor respective spre a forma legături σ suplimentare, fie formează legături π.

Deoarece tendința de a se forma legături σ, crește în subgrupe, următoarele tipuri de hibridizare sînt caracteristice pentru elementele p;

Perioada a doua: sp, sp^2, sp^3
Perioada a treia: sp^3, sp^3d, sp^3d^2
Perioada a patra: sp^3, sp^3d, sp^3d^2

Formarea a șase legături (hibridizarea sp^3d^2) sau chiar opt legături (hibridizarea sp^3d^4) este caracteristică elementelor din perioadele cinci și șase, ceea ce explică creșterea numărului de coordinație maxim în grupe, în complecșii cu fluorul și oxigenul (tabelul 1.46).

Posibilitatea ca orbitalele $d(f)$ să fie implicate în legături σ depinde de sarcinile efective pe atomi. Cu cît este mai mare sarcina cu atît sînt atrase orbitalele $d(f)$ de nucleu, mai puternic și cu atît mai ușor sînt implicate orbitalele d în hibridizare cu orbitalele s și p.

Tabelul 1.46

Creşterea numărului de coordinaţie în grupa a IV-a

Fluoruri	CF_4	SiF_6^{2-}	GeF_6^{2-}	SnF_8^{4-}	PbF_8^{4-}
Oxoacizi	CO_3^{2-}	SiO_4^{4-}	GeO_4^{4-}	SnO_6^{8-}	PbO_6^{8-}

Rezultă că starea de hibridizare sp^3d^2 este mai tipică pentru Na, Mg şi Al, iar starea sp^3 este mai tipică pentru Si, P şi S.

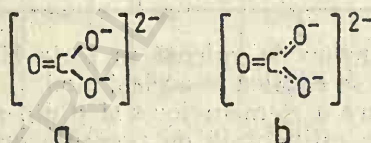
Formarea legăturilor σ cu orbitale *p* pure este mai tipică pentru Cl.

Moleculele $MgCl_2$ şi $CaCl_2$ au o structură liniară, pe cînd $SrCl_2$ şi $BaCl_2$ au o structură unghiulară. Aceste structuri sînt atît de stabile încît nu se schimbă nici în stare gazoasă.

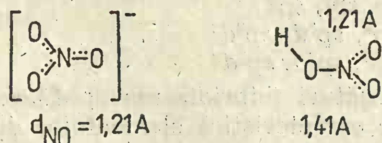
Acest fapt stabilit experimental se poate explica prin diferenţa energiilor de excitare $ns^2 \rightarrow ns^1np^1$ şi $ns^2 \rightarrow ns^1(n-1)d^1$ pe măsură ce creşte *n*. Deci în timp ce hibridizarea *sp* este mai favorabilă pentru Mg şi Ca în compuşi de tipul EX_2, hibridizarea *sd* devine mai favorabilă în Sr şi Ba, ceea ce este un fapt responsabil de forma unghiulară a moleculelor $SrCl_2$ şi $BaCl_2$.

Formarea legăturilor π joacă un rol important în stabilizarea stării de hibridizare a unui atom.

În ionul CO_3^{2-}, din cauza delocalizării legăturilor π şi a sarcinii pe toţi constituenţii săi, legătura C—O este considerată 1/3 de dublă legătură. Deci, din cele două formule de structură:

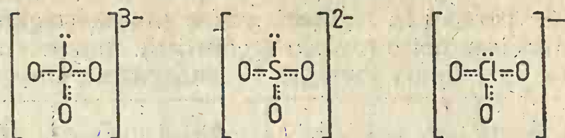


formula *b* este mai corectă. În NO_3^- toţi cei trei atomi de oxigen sînt echivalenţi datorită delocalizării sarcinilor şi legăturilor π ($d_{NO}=1,21$ Å). În HNO_3 una dintre legături este o legătură σ tipică ($d_{NO}=1,41$ Å), pe cînd celelalte două sînt duble legături:



Legăturile π delocalizate joacă un rol important în stabilizarea stărilor hibride ale atomului. Astfel, de pildă legăturile π în C_6H_6 şi CO_3^{2-} stabilizează starea hibridă sp^2 a atomului de carbon pe cînd în CO_2 starea de hibridizare *sp*. Legătura nelocalizată este caracteristică compuşilor metalici.

Scăderea tendinței de hibridizare sp^3 de la siliciu la clor explică creșterea stabilității anionilor în seria PO_3^{3-}, SO_3^{2-} și ClO_3^-



Ionul PO_3^{3-} fiind un donor puternic prin dubletul său neparticipant, el nu poate exista ca atare. Acceptînd un proton, se transformă în ionul tetraedric PO_3H^{2-}. Prin oxidare se formează de asemenea ionul PO_4^{3-} tetraedric. Ionul SO_3^{2-} poate exista, însă se oxidează ușor formînd SO_4^{2-}. Se cunoaște și ionul SO_4H^-. Deoarece pentru clor hibridizarea sp^3 nu este caracteristică, ionul ClO_3^- care posedă o pereche de electroni $(s)^2$ își păstrează forma sterică și nu manifestă tendință de donor-acceptor. Deci, ionul ClO_3^- este destul de stabil și nu manifestă practic proprietăți reducătoare. Deci activitatea reducătoare scade în seria PO_3^{3-}, SO_3^{2-} și ClO_3^-.

Scăderea stabilității hibridizării sp^3 a atomului central poate explica scăderea stabilității oxo-anionilor elementelor *p* din perioada a cincea GeO_4^{4-}, AsO_4^{3-}, SeO_4^{2-}, BrO_4^-.

În aceste serii este vorba de o creștere a proprietăților oxidante cu cît scade sarcina oxo-ionului. Deoarece ionii AsO_4^{3-}, SeO_4^{2-} și BrO_4^- sînt mai puțin stabili, ei sînt oxidanți mai puternici decît anionii corespunzători ai elementelor *p* din perioada a patra.

Întrucît hibridizarea sp^3d^2 și sp^3 este caracteristică pentru elementele *p* din perioada a șasea, nu există un schimb uniform al proprietăților în seriile: ClO_4^-, BrO_4^-, IO_4^-; SO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, TeO_6^{6-}; PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, SbO_4^{3-}; SiO_4^{4-}, GeO_4^{4-}, SnO_6^{8-}.

Ultimele elemente (I, Te, Sb, Sn) formează oxo-anioni cu proprietăți diferite.

1.2.5. Modelul repulsiei perechilor de electroni

Trebuie menționat că metoda hibridizării presupune că electronii nu interacționează între ei, adică electronii nu se resping. Stereochimia moleculelor corespunde unui minim al energiei care este rezultanta unor contribuții fizice, printre care repulsia electron–electron este sigur cea mai importantă.

Hibridizarea este numai o metodă matematică cu ajutorul căreia se aleg dintr-un set de funcții de bază pe acelea care pot forma o combinație liniară capabilă să descrie distribuția electronică optimă pentru un schelet molecular dat.

Folosind conceptul de repulsie a perechilor de electroni din stratul de valență (Modelul VESPR, The valence shell electron pair repulsion) G i l l e s p i e a dezvoltat un model calitativ care permite înțelegerea și chiar prevederea formelor geometrice ale unor molecule cu mai mulți electroni.

Regulele lui R. J. Gillespie [8] mult simplificate pot fi aplicate astfel:

1. Se numără electronii din stratul de valență al unui atom central Z, împărțindu-i în trei categorii: număr n de perechi de electroni neparticipanți, număr d de perechi în legături π și σ (număr legături duble), număr s de perechi în legături σ (număr legături σ).

Fig. 1.47. Poliedre adoptate de perechile de electroni din stratul de valență.

2. După numărul $N=n+d+s$, al perechilor de electroni neparticipanți, al legăturilor $(\pi+\sigma)$ duble, și al legăturilor σ (simple), se alege una dintre structurile din figura 1.47, care sînt obținute prin distribuirea unui număr dat de puncte la aceeași distanță de nucleu, astfel încît distanța dintre ele să fie cît mai mare. În figura 1.47 nu sînt prezentate moleculele cu dublete neparticipante, cu excepția SF_4 care are o structură de bisfenoid. O moleculă cu o pereche neparticipantă ca SF_4 se notează AB_4E. Un tabel complet cuprinde molecule cu una, două și chiar trei perechi neparticipante.

3. Se aranjează perechile de electroni n, $(\pi+\sigma)$ și σ în jurul centrului sferei, astfel ca repulsia electronică

$$n/n > (\pi+\sigma)/(\sigma+\sigma) > \sigma/\sigma$$

să fie minimă.

Tabelul 1.47

Ilustrarea modelului VESPR

Moleculă	Z	n	$(\pi+\sigma)$	σ	Geometrie
CO_2	2	—	2	—	liniară
SO_2	3	1	2	—	unghiulară
COH_2	3	—	1	2	plană
$SOCl_2$	4	1	1	2	piramidă trigonală
$PO(CH_3)_3$	4	—	1	3	tetraedrică
BrF_3	5	2	—	3	formă de T
XeF_4	6	2	—	4	plan pătrată

Aplicarea regulilor de mai sus este ilustrată în tabelul 1.47. Regulile pot fi modificate pentru a da seamă de o serie de excepții.

Din cele de mai sus se poate conchide că *repulsia între dubletele de electroni neparticipanți din stratul de valență este mai puternică decît cea între electroni participanți la legături chimice cu alți atomi* (Prima regulă).

Din această afirmație rezultă că *o pereche de electroni neparticipanți ocupă pe suprafața unui atom un spațiu care este mai mare decît spațiul ocupat de perechile de electroni de legătură* (A doua regulă). Deci, în timp ce unghiul dintre perechile de electroni neparticipanți (care nu poate fi măsurat) se lărgește, unghiul dintre perechile de electroni participanți la legături din aceeași moleculă (care poate fi măsurat) se micșorează. Perechile de electroni neparticipanți modifică deci geometria moleculelor.

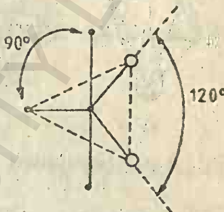


Fig. 1.48. Bipiramida trigonală.

Dubletele neparticipante din stratul de valență ocupă vîrfurile poliedrelor, astfel încît distanța între ele să fie mai mare pentru ca repulsiile să se micșoreze și molecula să fie mai stabilă. Astfel, de exemplu în cazul unei bipiramide trigonale, în cazul a trei legături σ și a două dublete neparticipante, acestea ocupă două poziții ecuatoriale, deoarece, distanța între ele este mai mare decît la pozițiile polare, iar pe de altă parte unghiul din planul orizontal este de 120°, pe cînd pozițiile polare fac unghiuri de 90° cu planul orizontal. Rezultă în acest caz o structură în formă de T (vezi BrF_3 din tabelul 1.47), conform figurii 1.48. Dacă toate trei pozițiile ecuatoriale sînt ocupate prin dublete neparticipante rezultă o structură liniară (XeF_2).

Modelul repulsiei perechilor de electroni explică abaterile de la poliedrele regulate atunci cînd atomii din vîrfurile acestora nu sînt identici sau cînd atomii centrali conțin dublete neparticipante. Să luăm în considerare secvența de molecule CH_4, NH_3, H_2O și HF reprezentate în figura 1.49.

În primul rînd fiind vorba de patru dublete în jurul atomilor centrali, poliedrul de coordinație va fi un tetraedru. Metanul are o formă

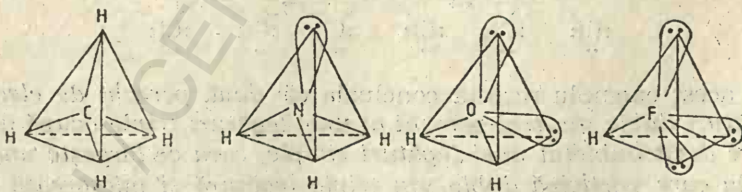


Fig. 1.49. Amplasarea hidrurilor CH_4, NH_3 și H_2O în tetraedru.

tetraedrică simetrică cu unghiul HCH de 109°28′. Amoniacul prezintă un dublet neparticipant care ocupă un vîrf al tetraedrului. Acest dublet, ocupînd un spațiu mai mare pe suprafața moleculei, micșorează unghiul HNH la 107,8°. Oxigenul din apă prezintă două dublete neparticipante, ceea ce implică o micșorare a unghiului HOH și mai mare la 104,5°. Pen-

tru HF discuția este fără obiect. Din exemplul de mai sus se trage concluzia: *cu cît crește electronegativitatea atomului central, cu atît scade spațiul ocupat de perechea de electroni angajați în legătura covalentă, ceea ce antrenează scăderea unghiului la care aceasta participă* (A treia regulă).

Din cele de mai sus se pot trage concluzii utile în cazuri de ambiguitate. Să discutăm aranjamentul geometric al ionului ICl_4^-. Se observă că în jurul iodului există șase dublete. Poliedrul de coordinație este în acest caz un octaedru (fig. 1.50). Totuși se mai poate imagina un aranjament (B) în care unul dintre atomii de clor este perpendicular pe planul definit de ceilalți trei. Experimental, se observă structura A. Modelul repulsiei perechilor de electroni cere o energie mai mare pentru a stabiliza două dublete neparticipante la un unghi de 90° (structura B) decît la un unghi de 180° (structura A). Analizînd numărul interacțiilor perechilor de electroni în structura A (opt interacții dublete neparticipante — dublete participante și patru interacții dublete participante — dublete participante) și în structura B (o interacție dublete neparticipante — dublete neparticipante, șase interacții dublete neparticipante — dublete participante și cinci interacții dublete participante — dublete participante), se observă că două interacții dublete neparticipante — dublete participante din structura A sînt înlocuite cu o interacție dublete neparticipante — dublete neparticipante și una dublete participante — dublete participante. Repulsiile între dubletele neparticipante — dublete neparticipante dezavantajează structura B. Întrucît repulsiile la 90° este de așteptat să fie foarte puternice, faptul dezavantajează, de asemenea, structura B și stabilizează structura A, în acord cu prima regulă.

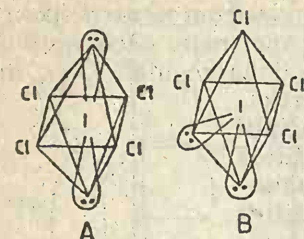
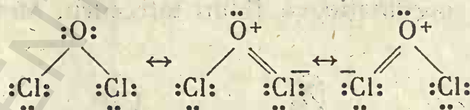


Fig. 1.50. Structuri pentru ICl_4^-.

Un alt exemplu se referă la seria OF_2, OCl_2, OH_2 pentru care ordinea creșterii unghiului ar trebui să fie $OF_2 < OCl_2 < OH_2$ și de fapt s-a găsit $OF_2 < OH_2 < OCl_2$. Pentru OCl_2 se pot scrie următoarele structuri în rezonanță:



Din acest exemplu rezultă concluzia că *două perechi de electroni ai unei legături duble sau trei perechi ai unei legături triple ocupă un spațiu mai mare decît dubletul unei legături simple, ceea ce lărgește unghiul de valență la care participă dubla sau tripla legătură și micșorează unghiurile legăturilor simple vecine* (A patra regulă).

Numai din exemplele de mai sus, se poate spune că modelul VESPR se bucură de o mare flexibilitate în interpretarea stereochimiei compușilor chimici; ca o deficiență menționăm aspectul său calitativ.

Oricum, se poate spune în concluzie că modelul repulsiei perechilor de electroni și teoria valenței dirijate se completează reciproc, permițînd o înțelegere mai profundă a geometriei moleculare.

Bibliografie

1. SLATER J. C.; *Phys. Rev.*, **37**, 841 (1931)
2. PAULING L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1367, 3225 (1931)
3. HULTGREN R.; *Phys. Rev.*, **40**, 891 (1932)
4. HUND F.; *Zeits. f. Physik*, **73**, 1 (1931); **73**, 569 (1931); **74**, 429 (1932)
5. MULLIKEN R. S.; *Phys. Rev.*, **40**, 55 (1932); **41**, 49 (1932); **41**, 751 (1932); **43**, 279 (1933)
6. Van VLECK J. H., SHERMAN A.; *Rev. Mod. Phys.*, **7**, 161 (1935)
7. KIMBALL G. E.; *J. Chem. Phys.*, **8**, 188 (1940)
8. GILLESPIE J. R.; *J. Chem. Educ.*; **47**, 18 (1970)
9. BETHE H. A.; *Ann. d. Physik*, (5) **3**, 133 (1929)
10. HEINE V.; *Group Theory in Quantum Mechanics*, Pergamon Press, Oxford—London—New York—Paris (1964)
11. DORAIN P. B., *Symmetrie und anorganische Strukturchemie*, Akademie Verlag, Berlin (1972)
12. ORCHIN M., JAFFÉ H. H.; *Symmetry, Orbitals and Spectra*, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto (1971)
13. MOLDOVEANU S.; *Aplicațiile teoriei grupurilor în chimie*, Ed. științifică și enciclopedică, București (1975)
14. URCH D. S.; *Orbitals and Symmetry*, Penguin Books Ltd. Harmondsworth Middlesex, England (1970)
15. NEGOIU D.; *Structura electronică a combinațiilor complexe*, Ed. didactică și pedagogică, București (1974)
16. PAULING L.; *Chimie generală*, Ed. științifică și enciclopedică, București (1972)
17. COTTON F. A.; *Chemical Applications of Group Theory*, Interscience Publ. Inc., New York—London (1963)
18. PILAR F. L.; *Elementary Quantum Chemistry*, Mc Graw-Hill Book Company New York, St. Louis, San Francisco, Toronto, London, Sydney (1968)
19. DAVIDSON E. R.; JONES L. L.; *J. Chem. Phys.*, **37**, 1616 (1962)
20. STEVENSON R.; *Multiplet Structure of Atoms and Molecules;* W. B. Sounders Co., Philadelphia, London (1965)
21. KIMBALL G. E.; Directed Valence; *J. Chem. Phys.*, **8**, 188—98 (1940)

2 Structura combinaţiilor anorganice simple în teoria orbitalelor moleculare

Teoria orbitalelor moleculare poate fi dezvoltată ca o problemă pur matematică. În acest caz, se calculează funcţia de undă implicată în calculul energiei minime a sistemului printr-un procedeu self consistent. Acesta este un punct de vedere *ab initio*.

Cînd în metoda de calcul utilizată de teoria orbitalelor moleculare se introduc simplificări bazate pe date experimentale, metodele se numesc *semiempirice*.

În multe probleme de fizică şi chimie, o cunoaştere calitativă sau una semiempirică a formei orbitalelor moleculare permite obţinerea informaţiilor necesare. Pe această cale, prezentul capitol va expune unele aspecte privind structura electronică a moleculelor anorganice.

În *metodele Huckel* [1] şi *Huckel extinsă* se aleg valori potrivite din consideraţii empirice, pentru elementele matricei din care se calculează energia sistemului.

2.1. Metode

În cele ce urmează sînt expuse metoda Hartree-Fock pentru molecule cu strat închis şi metoda LCAO.

2.1.1. Metoda Hartree [2] – Fock [3] pentru molecule cu strat închis (closed shell)

Hamiltonianul unei molecule formată din S nuclee şi N electroni are forma:

$$\widehat{H}_{tot}=-\frac{1}{2}\sum_{k=1}^{S}\frac{\nabla_K^2}{m_k}-\frac{1}{2}\sum_{\mu=1}^{N}\nabla_k^2-\sum_{\mu=1}^{N}\sum_{K=1}^{S}\frac{Z_k}{r_{\mu k}}+$$

$$+\sum_{k<l=2}^{S}\sum^{S}\frac{Z_kZ_l}{r_{kl}}+\sum_{\mu<\nu=2}^{N}\sum^{N}\frac{1}{r_{\mu\nu}}$$

în unităţi atomice. Au fost notate cu m_k — masa nucleului k, cu $r_{\mu k}$ — distanţa între particula μ şi k şi cu Z_k — sarcina nucleului k. *Ecuaţia lui Schrödinger* se scrie:

$$\widehat{H}_{tot}\psi_{tot}=\varepsilon_{tot}\psi_{tot} \tag{2.1}$$

Ținînd seama de *aproximația Born-Oppenheimer*, se poate scrie:

$$\psi_{tot}(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_R(\vec{r})\phi(\vec{R})$$

unde $\vec{r}$ reprezintă coordonatele electronilor și $\vec{R}$ coordonatele nucleelor. Să scriem hamiltonianul sub forma:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}(R) + \hat{h} + \hat{V}_n + \hat{V}_e = \hat{T}(R) + \hat{V}_n + \hat{H}$$

unde $\hat{T}(R)$ este operatorul energiei cinetice a nucleelor, $\hat{V}_n$ — operatorul energiei potențiale pentru repulsia nucleelor, $\hat{V}_e$ pentru repulsia electronilor, iar $\hat{h}$ este suma operatorilor monoelectronici:

$$\hat{h}_\mu = -\frac{1}{2}\nabla^2_\mu - \sum_{k=1}^{S} \frac{Z_k}{r_{\mu k}}$$

Aproximația Born-Oppenheimer permite substituirea ecuației (2.1) cu două ecuații dintre care ne interesează prima:

$$\hat{H}\psi_R(\vec{r}) = \varepsilon_{electr}(R)\psi_R(\vec{r})\,;\ [\hat{T}(R) + \hat{V}_n + \varepsilon_{electr}(R)]\Phi(\vec{R}) = \varepsilon_{tot}\Phi(\vec{R})$$

Energia electronică și $\psi_R(\vec{r})$ depind de R. Valoarea R pentru care nucleele se pot considera fixe este cea pentru care ε_{tot} este minimă și structura moleculară este cea mai probabilă. Separarea ecuației Schrodinger în două ecuații permite studiul separat al energiilor și funcțiilor de undă ale electronilor și pe de altă parte ale nucleelor.

Presupunerea de bază a teoriei orbitalelor moleculare este că fiecare electron din moleculă poate fi descris de o funcție de undă numită *orbitală moleculară*. Funcția de undă care descrie starea unui sistem de N electroni se scrie:

$$\Psi = \hat{A}\prod_{i=1}^{N}\psi_i(\tau) = (N!)^{-1/2}\begin{vmatrix} \psi_1(1) & \cdots & \psi_N(1) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_1(N) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

unde operatorul de antisimetrizare $\hat{A}$ are forma:

$$\hat{A} = \frac{1}{(N!)^{1/2}}\sum_{\beta}(-1)^P\,\hat{P}^r\,\hat{P}^\sigma$$

care arată că permutările se fac atît asupra coordonatelor spațiale r cît și asupra variabilelor de spin σ. Scriind funcția de undă totală (spin-orbitala) în forma $\psi_i(\mu) = \varphi_K(\vec{r}_\mu)\eta_i(\sigma_\mu)$, funcția de undă moleculară pentru o moleculă cu $2n$ electroni (closed-shell) devine:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2n!}}\begin{vmatrix} \varphi_1(1)\,\alpha(1) & \varphi_1(1)\,\beta(1) & \cdots & \varphi_n(1)\,\alpha(1) & \varphi_n(1)\,\beta(1) \\ \vdots & & & & \vdots \\ \varphi_1(2n)\,\alpha(2n) & \varphi_1(2n)\,\beta(2n) & \cdots & \varphi_n(2n)\,\alpha(2n) & \varphi_n(2n)\,\beta(2n) \end{vmatrix}$$

unde $\alpha(\mu)$ și $\beta(\mu)$ sînt funcțiile proprii de spin care corespund valorilor proprii 1/2 și —1/2 ale lui $\widehat{s_z}$.

Cunoașterea funcției ψ se reduce la cunoașterea funcțiilor $\{\varphi_i(\mu)\}$. Operatorul $\widehat{H}$ pentru cei $2n$ electroni se scrie:

$$\widehat{H}=\sum_{\mu=1}^{2n}\left(-\frac{1}{2}\nabla_\mu^2-\sum_{k=1}^{S}\frac{Z_k}{r_{\mu k}}\right)+\frac{1}{2}\sum_{\mu}^{2n}\sum_{\substack{0\\ \mu\neq 0}}^{2p}\frac{1}{r_{\mu 0}}$$

Acest operator nu acționează asupra variabilelor de spin. Pentru acest caz, ecuația lui Schrödinger devine:

$$\widehat{H}\ \widehat{A}\left(\prod_{i=1}^{N}\varphi_i(\tau)\,\eta_i(\tau)\right)=\varepsilon_{electr.}\,\widehat{A}\left(\prod_{i=1}^{N}(\varphi_i(\tau)\,\eta_i(\tau)\right) \tag{2.2}$$

Aceasta se rezolvă după *procedeul Hartree-Fock* (HF) pentru molecule de tip closed-shell:

1. Se calculează valoarea medie $\overline{\widehat{H}}=\langle\psi^*,\widehat{H}\psi\rangle$ a operatorului $\widehat{H}$ care reprezintă energia electronică a moleculei:

$$\varepsilon_{electr}=\langle\,\psi^*,\widehat{H}\,\psi\,\rangle=\langle\,\widehat{A}\left(\prod_{i=1}^{N}\varphi_i^*(\tau)\,\eta_i^*(\tau)\right),\left(\sum_{\mu=1}^{2n}\widehat{h}_\mu+\right.$$

$$\left.+\sum_{\mu}^{2n}\sum_{0}^{2n}\frac{1}{r_{\mu 0}}\right)\widehat{A}\left(\prod_{i=1}^{2n}\varphi_i(\tau)\,\eta_i(\tau)\right)\rangle$$

Dezvoltînd această expresie se obține:

$$\varepsilon_{electr}=2\sum_{i=1}^{n}\varepsilon_i^0+\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}(2J_{ij}-K_{ij})$$

unde:

$$\varepsilon_i^0=\langle\,\varphi_i^*(\mu),\,\widehat{h}_\mu\,\varphi_i(\mu)\,\rangle,$$

$$J_{ij}=\langle\,\varphi_i^*(\mu)\,\varphi_j^*(0),\frac{1}{r_{\mu 0}}\,\varphi_i(\mu)\,\varphi_j(0)\,\rangle$$

$$K_{ij}=\langle\varphi_i^*(\mu)\,\varphi_j^*(0),\frac{1}{r_{\mu 0}}\,\varphi_j(\mu)\,\varphi_i(0)\,\rangle$$

Admițînd că energia sistemului este un minim, introducînd operatorii autoadjuncți, al energiei coulombiene $\widehat{J}_i$ și al energiei de schimb $\widehat{K}_i$, definiți astfel:

$$\widehat{J}_i^\mu\,\varphi_k(\mu)=\langle\,\varphi_i^*(0),\frac{1}{r_{\mu 0}}\,\varphi_i(0)\,\rangle\,\varphi_k(\mu)$$

$$\widehat{K}_i^\mu\varphi_k\,(\mu)=\langle\varphi_i^*\,(0),\frac{1}{r_{\mu 0}}\,\varphi_k(0)\,\rangle\,\varphi_i(\mu),$$

folosind *metoda multiplicatorilor lui Lagrange*, după introducerea operatorului $\widehat{F}$, al lui Hartree-Fock, al energiei orbitale:

$$\widehat{F}=\widehat{h}+\widehat{G}=\widehat{h}+\Sigma_j(2\widehat{J}_j+\widehat{K}_j)$$

se obține:
$$F\varphi_i=\sum_{j=1}^{n}\varphi_j\varepsilon_{ji} \qquad i=1,2,\ldots n$$

Luînd în locul setului $\{\varphi_i\}$ o combinație liniară a acestora, adică un nou set $\{\varphi_i'\}$:

$$\varphi_i'=\sum_{j=1}^{n}u_{ji}\varphi_j$$

unde elementele u_{ij} sînt alese ca să formeze o matrice *U unitară* ($U^*U=1$) și ținînd seama tot de o transformare unitară a matricei energiei, astfel ca aceasta să fie o matrice diagonală, se poate scrie ecuația de valori și vectori proprii:

$$\hat{F}\varphi_i=\varepsilon_i\varphi_i \tag{2.3}$$

Aceasta este *ecuația Hartree-Fock,* care furnizează sistemul de orbitale moleculare $\{\varphi_i\}$ pentru valorile minime ale energiei ε_i, care devine:

$$\varepsilon_i=\langle\varphi_i,\hat{F}\varphi_i\rangle=\varepsilon_i^0+\sum_{j}^{n}(2\hat{J}_{ij}-\hat{K}_{ij})$$

Energia electronică a sistemului va fi deci:

$$\varepsilon_{electr.}=2\sum_{i=1}^{n}\varepsilon_i^0+\sum_{i}^{n}\sum_{j}^{n}(2J_{ij}-K_{ij})=\sum_{i=1}^{n}(\varepsilon_i+\varepsilon_i^0)$$

Deoarece în calculul lui $\hat{J}_j$ și $\hat{K}_j$, și deci al lui $\hat{F}$ apar tocmai funcțiile pe care le căutăm φ_i se procedează astfel:

Se alege un set de funcții de undă $\{\varphi_i\}$ obținut printr-o metodă mai puțin riguroasă, ca de exemplu rezolvarea problemei (2.2) neglijînd în $\hat{H}$ termenii bielectronici. Cu aceste funcții se construiesc operatorii $\hat{J}_i$ și $\hat{K}_i$ cu care se calculează $\hat{F}$ și se rezolvă problema (2.3) cînd se obțin funcțiile $\{\varphi_i\}$. Cu acestea se repetă procedeul începînd de la construcția operatorilor $\hat{J}_i$ și $\hat{K}_i$. Calculele se opresc cînd φ_i introduse în calcul coincid cu cele obținute și ε_i rămîne constant. Aceasta este *metoda cîmpului molecular self consistent* (SCF-HF).

Pentru molecule open shell (care posedă electroni neîmperecheați) se va vedea R o o t h a a n [4].

Metoda HF este greu de aplicat din cauza calculelor laborioase. Aproximația LCAO permite aplicarea efectivă a metodei HF.

2.1.2. Metoda LCAO

Ideea de bază a metodei LCAO (Liniar Combination of Atomic Orbitals) constă în a admite că pentru electronii de valență, o orbitală moleculară se poate scrie ca o combinație liniară de orbitale atomice:

$$\varphi_i(\tau)=\sum_{\mu=1}^{\omega}C_{\mu i}\varphi_\mu \quad i=1,2\ldots m \tag{2.4}$$

unde indicele μ se referă la orbitalele atomice care formează orbitala moleculară φ_i, iar ω este numărul orbitalelor atomice din bază.

Considerînd mulțimea $\{\varphi_\mu\}$ un vector cu ω componente:

$$\phi=(\phi_1, \phi_2, \ldots \phi_\omega)$$

și că elementele $C_{\mu i}$ formează, pentru i fix, vectorii C_i care constituie matricea C:

$$C_i=\begin{pmatrix} C_{1i} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ C_{\omega i} \end{pmatrix}, \quad C=(C_1, C_2, \ldots, C_m)$$

se poate scrie relația de mai sus (2.4):

$$\varphi_i(\tau)=\phi C_i$$

Metoda Hartree-Fock, pentru o moleculă cu $2n$ electroni și S nuclee (closed shell), duce la următoarea expresie a energiei electronice:

$$\varepsilon_{electr.}=2\sum_{i=1}^{n}\varepsilon_i^0+\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}(2J_{ij}-K_{ij})$$

În aproximația LCAO mărimile de mai sus au expresia:

$$\varepsilon_i^0=\langle \varphi_i^*, \hat{h}_\mu \varphi_i \rangle=\sum_{\mu=1}^{\omega}\sum_{\nu=1}^{\omega} C_{\mu i}^* C_{\nu i} h_{\mu\nu}$$

unde:

$$h_{\mu\nu}=\int \Phi_\mu\left(-\frac{1}{2}\nabla^2-\sum_{k=1}^{S}\sum_{r_{\mu k}}^{Z_k}\right)\Phi_\nu \, dV$$

$$J_{ij}=\sum_{\mu=1}^{\omega}\sum_{\nu=1}^{\omega}\sum_{\xi=1}^{\omega}\sum_{\zeta=1}^{\omega} C_{\mu i}^* C_{\xi j}^* C_{\nu i} C_{\zeta j} (\mu\nu \mid \xi\zeta)$$

$$K_{ij}=\sum_{\mu=1}^{\omega}\sum_{\nu=1}^{\omega}\sum_{\xi=1}^{\omega}\sum_{\zeta=1}^{\omega} C_{\mu i}^* C_{\xi j}^* C_{\nu i} C_{\zeta j} (\mu\xi \mid \nu\zeta)$$

unde:

$$(\mu\nu \mid \xi\zeta)=\int\int \Phi_\mu(a)\Phi_\nu(a)\frac{1}{r_{ab}}\Phi_\xi(b)\Phi_\zeta(b)\,dV_a\,dV_b$$

unde a și b indică primul și al doilea electron care interacționează.

Aplicînd procedeul variațional $\delta\varepsilon_{electron.}=0$ și metoda multiplicatorilor a lui Lagrange adaptate la aproximația LCAO se obține *ecuația lui Roothaan*:

$$\sum_{\nu=1}^{\omega}(F_{\mu\nu}-\varepsilon_i S_{\mu\nu})C_{\nu i}=0\,;\ \mu=1, \ldots \omega \tag{2.5}$$

unde:

$$F_{\mu\nu}=h_{\mu\nu}+\sum_{\xi}\sum_{\zeta}P_{\xi\zeta}\left[(\mu\nu|\xi\zeta)-\frac{1}{2}(\mu\xi|\nu\zeta)\right]$$

$$P_{\xi\zeta}=2\sum_{j=1}^{n}C_{\xi j}^{*}C_{\zeta j} \text{ și } S_{\mu\nu}=\int\Phi_{\mu}\Phi_{\nu}\,dV$$

care se numește *integrală de acoperire*. Ecuația Roothaan este o problemă algebrică de valori și vectori proprii. Aceasta poate fi scrisă matriceal:

$$FC=SC\varepsilon$$

unde ε este o matrice diagonală. Această relație se poate transforma în:

$$F^{or}C^{or}=C^{or}\varepsilon \tag{2.6}$$

folosind matricea $S^{-1/2}$ și unde $F^{or}=S^{-1/2}FS^{-1/2}$, iar $S^{-1/2}C=C^{or}$, transformări echivalente cu cea a bazei $\{\Phi_{\mu}\}_{\mu}$ în $\{\Phi_{\mu}^{or}\}_{\mu}$ prin relațiile:

$$\Phi_{\mu}^{or}=\sum_{\nu=1}^{\infty}(S^{-1/2})_{\mu\nu}\Phi_{\nu}$$

și

$$\varphi_i=\sum_{i=1}^{\infty}C_{\mu i}^{or}\Phi_{\mu}^{or} \quad \text{unde: } C_{\mu i}^{or}=\sum_{\nu=1}^{\infty}(S^{1/2})_{\mu\nu}C_{\nu i}$$

Baza $\{\Phi_{\mu}^{or}\}_{\mu}$ este ortonormată: $\langle\Phi_{\mu}^{or},\Phi_{\nu}^{or}\rangle=\delta_{\mu\nu}$. Problema (2.6) se poate rezolva prin metode numerice (Jacobi), de aflare a valorilor și vectorilor proprii. Obținîndu-se energiile ε_i și matricea C^{or}, deducem pe $C=S^{-1/2}C^{or}$ și deci putem construi orbitalele $\varphi_i(\tau)$ avînd mulțimea $\{\Phi_{\mu}\}$.

Ecuația (2.5) fiind o ecuație omogenă cu necunoscutele $C_{\nu i}$ și parametrii ε_i admite soluții nenule numai dacă:

$$\det|F_{\mu\nu}-\varepsilon_i S_{\mu\nu}|=0$$

relație numită *ecuația seculară a sistemului* care are ω rădăcini, adică energiile ε_i. Rezolvarea ecuației Roothaan se face iterativ.

Pentru determinarea necunoscutelor $C_{\nu i}$, funcțiile $\{\varphi_i\}$ trebuie să fie ortonormate $\langle\varphi_i,\varphi_j\rangle=\delta_{ij}$ sau:

$$\sum_{\mu}C_{\mu i}^{or^2}=1 \quad \text{și} \quad \sum_{\mu}C_{\mu i}^{or}C_{\mu j}^{or}=0,\ (i\neq j)$$

Funcția de undă moleculară va fi deci

$$\Phi=\hat{A}\prod_{i=1}^{n}\varphi_i(\tau)$$

și energia electronică totală:

$$\varepsilon_{electr.}=\sum_{i=1}^{n}(\varepsilon_i+\varepsilon_i^0).$$

2.2. Molecule diatomice cu atomi identici

2.2.1. Ionul moleculei de hidrogen H_2^+

Cea mai simplă specie diatomică este ionul moleculei de hidrogen H_2^+. Pentru acesta, funcţia de undă moleculară este:

$$\psi=\varphi(\vec{r})\eta(\sigma)$$

Abstracţie făcînd de spin, în aproximaţia LCAO se poate lua:

$$\varphi_i=C_{1i}\Phi_1+C_{2i}\Phi_2 \quad i=1,\ 2$$

unde mulţimea $\{\phi_1,\ \phi_2\}$ reprezintă orbitalele atomice ale celor doi atomi. Semnificaţia acestei combinaţii este următoarea: cînd electronul este în apropierea nucleului 1, funcţia de undă moleculară trebuie să fie asemănătoare lui ϕ_1 cînd electronul este în apropierea nucleului 2, funcţia de undă moleculară trebuie să fie asemănătoare lui ϕ_2. Găsirea funcţiilor φ_i şi a energiei sistemului ε_i constă în rezolvarea sistemului

$$C_{11}(H_{11}-\varepsilon S_{11})+C_{21}(H_{12}-\varepsilon S_{12})=0 \quad (2.7)$$

$$C_{12}(H_{12}-\varepsilon S_{12})+C_{22}(H_{22}-\varepsilon S_{22})=0 \quad (2.8)$$

unde: $H_{\mu\nu}=\int\phi_\mu \hat{H}\phi_\nu\, dv$, $\hat{H}$ fiind operatorul energiei orbitale şi $S_{\mu\nu}=\int\phi_\mu\ \phi_\nu dv$. Să notăm $S_{12}=S$ şi să ţinem seama că S_{ii} sînt normate. Soluţii diferite de zero se obţin dacă

$$\begin{vmatrix} H_{11}-\varepsilon & H_{12}-\varepsilon S \\ H_{12}-\varepsilon S & H_{22}-\varepsilon \end{vmatrix}=0 \quad (2.9)$$

care conduce la ecuaţia:

$$(H_{11}-\varepsilon)(H_{22}-\varepsilon)-(H_{12}-\varepsilon S)^2=0$$

care furnizează două valori pentru ε. Cînd molecula este homonucleară, $H_{11}=H_{22}$ şi se obţine:

$$\varepsilon_1=\frac{H_{11}+H_{12}}{1+S} \quad \text{şi} \quad \varepsilon_2=\frac{H_{11}-H_{12}}{1-S}$$

Unul din nivele notat ε se numeşte *liant* şi celălalt *antiliant* (notat ε^*). Diagrama nivelelor energetice pentru H_2^+ este dată în figura (2.1).

Variaţia cu distanţa interatomică a diferenţei de energie $\varepsilon-\varepsilon_H$ şi $\varepsilon^*-\varepsilon_H$, pentru ionul moleculei de hidrogen, este dată în figura 2.2. Minimul corespunde distanţei dintre nuclee de 1,9 Å.

Funcţia de undă moleculară pentru starea cu energie minimă este dată de combinaţia liniară pentru care $\{C_{\mu i}\}$ sînt determinaţi din condiţia de minim a energiei.

Pentru ionul H_2^+ rezultă din (2.7) şi 2.8):

$$C_{11}=-C_{21}\left(\frac{H_{12}-\varepsilon S}{H_{11}-\varepsilon}\right) \text{ şi } C_{12}=-C_{22}\left(\frac{H_{11}-\varepsilon}{H_{12}-\varepsilon S}\right)$$

care pentru $\varepsilon=\varepsilon_1$ conduc la valorile: $C_{21}=C_{11}=C'$ și pentru $\varepsilon=\varepsilon_2$, conduc la valorile $C_{12}=-C_{22}=C''$. Deci:

$$\varphi_1=C'(\phi_1-\phi_2) \quad \text{pentru } \varepsilon=\varepsilon_1$$

$$\varphi_2=C''(\phi_1-\phi_2) \quad \text{pentru } \varepsilon=\varepsilon_2$$

Din condiția $\int\varphi_i\varphi_j dv=\delta_{ij}$, se obține:

$$\int C''^2(\phi_1-\phi_2)(\phi_1-\phi_2)dv=C''^2(2-2S)=1 \Rightarrow C''=\frac{1}{\sqrt{2-2S}}$$

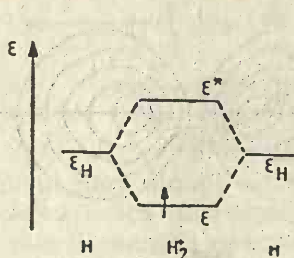


Fig. 2.1. Diagrama nivelelor energetice pentru ionul H_2^+.

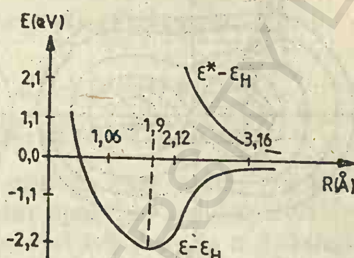


Fig. 2.2. Variația energiei cu distanța în H_2^+.

și din:

$$\int C'^2(\phi_1+\phi_2)(\phi_1+\phi_2)dv=C'^2(2+2S)=1 \Rightarrow C'=\frac{1}{\sqrt{2+2S}}$$

Cu aceste valori se poate scrie:

$$\varphi_1=\frac{1}{\sqrt{2+2S}}(\phi_1+\phi_2) \quad \text{și} \quad \varepsilon_1=\frac{H_{11}+H_{12}}{1+S}$$

$$\varphi_2=\frac{1}{\sqrt{2-2S}}(\phi_1-\phi_2) \quad \text{și} \quad \varepsilon_2=\frac{H_{11}-H_{12}}{1-S}$$

unde se presupune că $\varepsilon_1<\varepsilon_2$.

Se pot cerceta proprietățile de simetrie ale celor două funcții obținute mai sus. Funcțiile ϕ_1 și ϕ_2 în cazul ionului moleculei de hidrogen H_2^+ sînt orbitalele atomice $1s_A$ și $1s_B$, unde A și B sînt cei doi atomi de hidrogen. Deci se poate scrie:

$$\varphi_1=N_1(1s_A+1s_B); \qquad \varphi_2=N_2(1s_A-1s_B);$$

unde N_1 și N_2 sînt coeficienții de normare ai celor două orbitale moleculare.

Caracteristicile contururilor [5] orbitalelor φ_1^2 și φ_2^2 se observă în figura 2.3. Fiecare diagramă este reprezentată într-un plan care conține cele două nuclee. Se observă caracteristicile de legătură $1\sigma_g^+$ și de antilegătură $1\sigma_u^+$.

Ionul moleculă de hidrogen aparține grupului $D_{\infty h}$. Operațiile de simetrie ale acestui grup punctual sînt: E, C_φ, C_2, σ_v, i și $S(\varphi)$. Orbitalele moleculare φ_1 și φ_2 se comportă sub acțiunea operațiilor de simetrie astfel:

$$\hat{E}\varphi_1=1\varphi_1, \hat{C}(\varphi)\varphi_1=1\varphi_1, \hat{\sigma}_v\varphi_1=1\varphi_1, \hat{i}\varphi_1=1\varphi_1, \hat{C}_2\varphi_1=1\varphi_1, \hat{S}(\varphi)\varphi_1=1\varphi_1, \text{ și}$$

$$\hat{E}\varphi_2=1\varphi_2, \hat{C}(\varphi)\varphi_2=1\varphi_2, \hat{\sigma}_v\varphi_2=1\varphi_2, \hat{i}\varphi_2=N(1s_B-1s_A)=-1\varphi_2,$$

$$\hat{C}_2\varphi_2=-1\varphi_2, \hat{S}(\varphi)\varphi_2=-1\varphi_2.$$

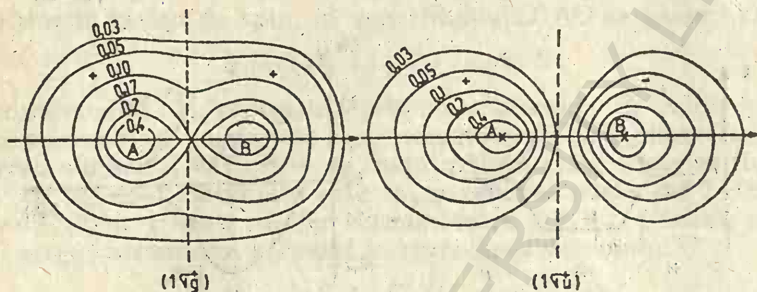


Fig. 2.3. Contururi ale funcțiilor φ_1^2 și φ_2^2.

Ținînd seama de aceste relații și de tabelul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului $D_{\infty h}$, rezultă că φ_1 se comportă ca reprezentarea $A_{1g}=\Sigma_g^+$, iar φ_2 se comportă ca reprezentarea $A_{1u}=\Sigma_u^+$. Cu Σ se notează stări moleculare monodimensionale, indicele g (gerade) indică funcții simetrice și indicele u (ungerade) funcții antisimetrice. Cu semnul + se indică faptul că reflexia lasă funcțiile neschimbate.

Cele două orbitale moleculare de mai sus se mai notează: $\varphi_1=\sigma_g^+$ și $\varphi_2=\sigma_u^+$, sau $\varphi_1=1\sigma_g^+$ și $\varphi_2=1\sigma_u^+$.

Termenul spectral pentru starea fundamentală a H_2^+ este $^2\Sigma_g^+$ (notat și $^2A_{1g}$). Pentru prima stare excitată termenul spectral este $^2\Sigma_u^+$.

2.2.2. Molecula de hidrogen

Pentru molecula de hidrogen, orbitalele moleculare φ_1 și φ_2 și energiile corespunzătoare ε_1 și ε_2 se păstrează. Al doilea electron al moleculei ocupă, conform principiului lui Pauli, același nivel energetic $1\sigma_g^+$ cu spinul antiparalel, rezultînd configurația electronică $(1\sigma_g^+)^2$.

Ținînd seama de spinul electronului, funcția de undă moleculară pentru starea fundamentală va fi:

$$\psi_1=\frac{1}{\sqrt{2!}}\begin{vmatrix}\varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(1)\beta(1)\\ \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_1(2)\beta(2)\end{vmatrix}=\varphi_1(1)\varphi_1(2)\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2))=$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_1(2)\beta(2)-\varphi_1(2)\alpha(2)\varphi_1(1)\beta(1)].$$

sau:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [1\sigma_g^+(1)\,\alpha(1)\,1\sigma_g^+(2)\,\beta(2) - 1\sigma_g^+(2)\,\alpha(2)\,1\sigma_g^+(1)\,\beta(1)]$$

Deoarece operatorul lui Hamilton nu depinde de spin, la calculul energiei se poate face integrarea direct asupra coordonatelor de spin și se obține valoarea unu. Integrarea asupra coordonatelor spațiale furnizează expresia:

$$\langle E_{MO}\rangle = \int [\varphi_1(1)\varphi_1(2)\widehat{H}\varphi_1(1)\varphi_1(2)d\tau_1 d\tau_1 =$$

$$= \frac{1}{(2+2S)^2}\int [1s_A(1)1s_A(2) + \underline{1s_A(1)1s_B(2)} + \underline{1s_B(1)1s_A(2)} +$$

$$1s_B(1)1s_B(2)]\cdot\widehat{H}[1s_A(1)1s_A(2) + \underline{1s_A(1)1s_B(2)} +$$

$$+ \underline{1s_B(1)1s_A(2)} + 1s_B(1)1s_B(2)]d\tau_1 d\tau_2.$$

Termenii nesubliniați reprezintă stări în care ambii electroni sînt la același nucleu, adică stări ionice care nu apar în modelul Heitler-London. Calculul valorii energiei cu expresia de mai sus duce la o distanță de echilibru $r_{AB}=0{,}84$ Å și o energie de legătură de 61 kcal/mol. Rezultatul este mai slab decît în metoda Heitler-London. Dacă se ia pentru funcțiile de bază 1*s* o sarcină nucleară $Z=1{,}166$ în loc de unu, se obține, cum a arătat W a n g [6], o distanță de 0,744 Å (Experimental, 0,740 Å) și o energie de legătură de 87,1 kcal/mol. (Experimental 109,19 kcal/mol.)

Cu o serie de îmbunătățiri ale funcției de undă moleculare pentru starea fundamentală se obțin rezultate teoretice care concordă cu cele experimentale [7].

Asupra funcției ψ_1, operatorii operațiilor de simetrie ale grupului D_∞ acționează astfel:

$$\widehat{E}\psi_1 = 1\psi_1,\quad \widehat{C}(\varphi)\psi_1 = 1\psi_1,\quad \widehat{\sigma}_v\psi_1 = 1\psi_1,\quad \widehat{i}\psi_1 = 1\psi_1,\quad \widehat{C}_2\psi_1 = 1\psi_1,\quad \widehat{S}(\varphi)\psi_1 = 1\psi_1.$$

Deoarece $S=0$, $(M_S=0)$, rezultă starea fundamentală $^1\Sigma_g^+$ a moleculei de hidrogen.

Dacă unul din electroni este descris de funcția $1\sigma_u^+$, funcțiile de undă moleculare sînt:

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [1\sigma_g^+(1)\,\alpha(1)\,1\sigma_u^+(2)\,\alpha(2) - 1\sigma_u^+(1)\,\alpha(1)\,1\sigma_g^+(2)\,\alpha(2)]$$

care corespunde la $S=1$ și $M_S=+1$.

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} [1\sigma_g^+(1)\,\beta(1)\,1\sigma_u^+(2)\,\beta(2) - 1\sigma_u^+(2)\,\beta(2)\,1\sigma_g^+(1)\,\beta(2)]$$

care corespunde la $S=1$ și $M_S=-1$.

$$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} [1\sigma_g^+(1)\,\alpha(1)\,1\sigma_u^+(2)\,\beta(2) - 1\sigma_g^+(2)\,\alpha(2)\,1\sigma_u^+(1)\,\beta(1)]$$

care corespunde la $M_S=0$.

$$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} [1\sigma_g^+(1)\,\beta(1)\,1\sigma_u^+(2)\,\alpha(2) - 1\sigma_g^+(2)\,\beta(2)\,1\sigma_u^+(1)\,\alpha(1)]$$

care corespunde la $M_S=0$.

Între funcțiile ψ_4 ș $i\psi_5$ apare o interacție de configurație, deoarece corespund la $M_S=0$, astfel încît putem căuta funcții de undă moleculare noi, ψ_4^c și ψ_5^c obținute printr-o combinație liniară a lui ψ_4 și ψ_5:

$$\psi_4^c = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_4 - \psi_5] = \frac{1}{2}[1\sigma_g^+(1)\,\alpha(1)\,1\sigma_u^+(2)\,\beta(2) -$$

$$-1\sigma_g^+(2)\,\alpha(2)\,1\sigma_u^+(1)\,\beta(1) - 1\sigma_g^+(1)\,\beta(1)\,1\sigma_u^+(2)\,\alpha(2) + 1\sigma_g^+(2)\,\beta(2)\,1\sigma_u^+(1)\,\alpha(1)]$$

Funcțiile ψ_4 și ψ_5 sînt ortogonale. Termenul spectral descris de ψ_4^c este $^1\Sigma_u^+$. Funcțiile de undă moleculare ψ_2, ψ_3 și ψ_5^c, unde

$$\psi_5^c = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_4 + \psi_5),$$

care corespund la $M_S=1$, $M_S=-1$ și $M_S=0$, pentru care $S=1$, descriu un triplet. Ele descriu tripletul $^3\Sigma_u^+$. Supuse operațiilor de simetrie ale grupului $D_{\infty h}$, toate trei se comportă la fel.

Ca urmare a interacției de configurație, energia stării $^3\Sigma_u^+$ este mai mică decît pentru starea $^1\Sigma_u^+$, conform regulei lui Hund cunoscută de la atom, care arată că termenul spectral cu multiplicitate mai mare are energie minimă.

În cazul în care ambii electroni sînt descriși de funcția φ_2, adică ambele orbitale moleculare sînt de tip σ_u^+, funcția de undă moleculară descrie „un singlet sigma *g* plus“, $^1\Sigma_g^+$. Diagrama nivelelor energetice pentru molecula de hidrogen în stare excitată este dată în figura 2.4. Configurația electronică pentru starea fundamentală este $(1\sigma_g^+)^2$, iar pentru stările excitate $(1\sigma_g^+)(1\sigma_u^+)$ și $(1\sigma_u^+)^2$.

Setul de orbitale atomice $1s_A$ și $1s_B$ mai poate descrie stările speciilor He_2^+ și He_2, ale căror stări fundamentale ar fi descrise de următoarea distribuție a electronilor în orbitalele moleculare $(1\sigma_g^+)^2(1\sigma_u^+)^1$ și respectiv $(1\sigma_g^+)^2(1\sigma_u^+)^2$.

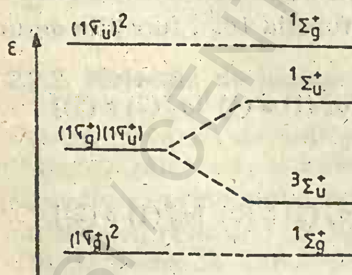


Fig. 2.4. Diagrama nivelelor energetice ale moleculei de hidrogen excitate.

	H_2^+	H_2	He_2^+	He_2
$(1s\sigma)^*$	—	—	↑	↑↓
$(1s\sigma)^b$	↑	↑↓	↑↓	↑↓
Multiplicitatea	0,5	1	0,5	0
Energie de legătură (KJ/mol)	277	435	238	—
Lungimea legăturii (Å)	1,06	0,74	1,08	—

Fig. 2.5. Distribuția electronilor în orbitale moleculare pentru unele molecule și ioni din prima perioadă.

Întrucît, conform figurii 2.1, cele două nivele energetice sînt dispuse simetric față de energia atomilor separați și numărul electronilor în orbitale de antilegătură este egal cu numărul electronilor în orbitale de le-

gătură, se spune că nu există un motiv de formare a moleculei He_2, ci dimpotrivă, scindarea nivelelor energetice necesită o anumită energie, motiv pentru care molecula He_2 nu se formează. Acest fapt corespunde realității.

Pentru unele molecule și ioni ai elementelor din prima perioadă se observă distribuția electronilor în figura 2.5.

Energia de legătură a moleculelor depinde de modul cum sînt distribuiți electronii în orbitalele de legătură și antilegătură. Ionul moleculei He_2^+ cu configurație electronică $(1s\sigma)^2$ $(1s\sigma^*)^1$ conține trei electroni, dintre care doi se găsesc într-o orbitală de legătură și unul într-o orbitală de antilegătură. Fiindcă orbitalele de antilegătură au energie mai mare decît cei ai atomilor separați, ionul He_2^+ trebuie să fie mai puțin stabil decît molecula H_2, concluzie în acord cu datele experimentale. Astfel, energia de legătură a He_2^+ este 238 kJ/mol și cea a H_2 este 435 kJ/mol.

Multiplicitatea sau ordinul de legătură în metoda orbitalelor moleculare este calculată ca jumătate din diferența între numărul de electroni de valență în orbitale de legătură N și de antilegătură N^*:

$$\text{Multiplicitate} = \frac{N - N^*}{2}$$

Multiplicitatea sau ordinul de legătură este 1 în molecula de hidrogen H_2 și 0,5 în H_2^+ și He_2^+. Din figura 2.5 se observă variația energiei și a lungimii legăturilor.

2.2.3. Molecule diatomice cu atomi identici din perioada a doua

Pentru alte molecule diatomice cu atomi identici ca Li_2, N_2, O_2 etc. este necesar să se ia în setul de orbitale de bază și orbitalele atomice ca: $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$.

Cu ajutorul acestora, se poate realiza un studiu calitativ al stărilor diferitelor molecule diatomice din perioada a doua.

Să admitem că utilizăm în setul de bază două orbitale p_z amplasate în sistemul de coordonate din figura 2.6. Se pot scrie combinațiile liniare:

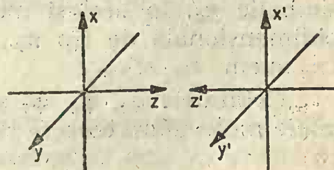


Fig. 2.6. Atomii A și B în sistemul de coordonate cartezian.

$$\varphi_3 = N_3(p_z^A + p_z^B) \text{ și } \varphi_4 = N_4(p_z^A - p_z^B)$$

N_i fiind constanta de normare. Ținînd seama de acțiunea operațiilor de simetrie, rezultă cu φ_3 este o orbitală de tip σ_g^+, iar φ_4 de tip σ_u^+.

În mod analog se pot scrie orbitalele intermediare:

$$\varphi_5 = N_5(p_x^A + p_x^B); \ \varphi_7 = N_6(p_x^A - p_x^B)$$

și

$$\varphi_6 = N_7(p_y^A + p_y^B); \ \varphi_8 = N_8(p_y^A - p_y^B)$$

Ținînd seama de relațiile

$$\widehat{C}_{(\varphi)}\, p_x^A = \cos\varphi\, p_x^A - \sin\varphi\, p_y^A$$

$$\widehat{C}_{(\varphi)}\, p_y^A = \sin\varphi\, p_x^A + \cos\varphi\, p_y^A$$

se trage concluzia:

$$\widehat{C}_{(\varphi)}\, \varphi_5 = \cos\varphi\varphi_5 - \sin\varphi\varphi_6$$

$$\widehat{C}_{(\varphi)}\, \varphi_6 = \sin\varphi\varphi_5 + \cos\varphi\varphi_6$$

Aplicînd operațiile de simetrie ale grupului $D_{\infty h}$ setului (φ_5, φ_6) se obține:

$$\widehat{E}\begin{pmatrix}\varphi_5\\ \varphi_6\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\varphi_5\\ \varphi_6\end{pmatrix}, \text{ deci } \chi(E)=2;\ \widehat{\sigma}_{v(x,z)}\begin{pmatrix}\varphi_5\\ \varphi_6\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\varphi_5\\ \varphi_6\end{pmatrix},$$
$$\text{deci } \chi(\sigma_{v(x,z)})=0$$

$$\widehat{i}\begin{pmatrix}\varphi_5\\ \varphi_6\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}-1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\varphi_5\\ \varphi_6\end{pmatrix}, \text{ deci } \chi(i)=-2;\ \widehat{C}_{(\varphi)}\begin{pmatrix}\varphi_5\\ \varphi_6\end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix}\cos\varphi & -\sin\varphi\\ \sin\varphi & \cos\varphi\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\varphi_5\\ \varphi_6\end{pmatrix} \text{ deci } \chi(C_{(\varphi)})=2\cos\varphi$$

$$\widehat{S}_{(\varphi)}\begin{pmatrix}\varphi_5\\ \varphi_6\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}-\cos\varphi & \sin\varphi\\ -\sin\varphi & -\cos\varphi\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\varphi_5\\ \varphi_6\end{pmatrix} \text{ deci, } \chi(S_{(\varphi)})=-2\cos\varphi;$$

$$\widehat{C}_2'\begin{pmatrix}\varphi_5\\ \varphi_6\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}-1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\varphi_5\\ \varphi_6\end{pmatrix}, \text{ deci } \chi(C_2')=0$$

Ținînd seama de tabloul de caractere al grupului $D_{\infty h}$ se observă că setul (φ_5, φ_6) constituie o bază bidimensională pe care o notăm simbolic π_u. În același mod se arată că setul (φ_7, φ_8) constituie o bază bidimensională de tip π_g. Din calcule, rezultă că pentru seturile $1\pi_u$ și $1\pi_g$ avem $\varepsilon_{1\pi_u} < \varepsilon_{1\pi_g}$.

Orbitalele φ_5, φ_6, φ_7 și φ_8 sînt orbitale intermediare arbitrare. Orbitalele moleculare corecte sînt de forma:

$$\varphi_i^{mol} = \Sigma_j C_{ji}\varphi_j$$

unde se determină C_{ji} din condiția de minim a energiei, j parcurgînd toate orbitalele intermediare.

Să analizăm în continuare proprietățile pe care trebuie să le îndeplinească orbitalele intermediare pentru a putea forma combinații liniare.

Integralele care intră în ecuația seculară sînt invariante la transformările de simetrie care lasă invariantă molecula, adică în cazul studiat de noi în acest paragraf (molecule diatomice cu atomi identici) la operațiile de simetrie ale grupului $D_{\infty h}$. Pentru cazul particular:

$$\varphi^{mol} = C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2 = C_1\sigma_u^+ + C_2\sigma_g^+$$

H_{12} din ecuația secundară (2.9) este $H_{12}=\int\varphi_1\hat{H}\varphi_2 dv$ și $S=\int\varphi_1\varphi_2 dv$. Dacă cele două funcții φ_1 și φ_2 sînt de exemplu σ_u^+ și σ_g^+, se obține:

$$H_{12}=\int\sigma_u^+\hat{H}\sigma_g^+ dv \text{ și } S=\int\sigma_u^+\sigma_g^+ dv$$

Aplicînd operatorul inversiune $\hat{i}$ acestor integrale, se obține:

$$H_{12}=\hat{i}H_{12}=-H_{12}, \text{ deci } H_{12}=0,$$

deoarece singurul număr care este egal cu negativul său este zero.

Din cele de mai sus, urmează că un element de matrice nediagonal totdeauna trebuie să fie zero dacă funcțiile care formează combinația liniară au simetrii diferite. Într-un astfel de caz totdeauna există cel puțin o operație de simetrie pentru care caracterul este diferit pentru cele două funcții care compun combinația liniară. În acest caz se poate face o demonstrație ca mai sus, și

$$S=\hat{i}S=-S, \text{ deci } S=0$$

Determinantul secular devine

$$\begin{vmatrix} H_{11}-\varepsilon & 0 \\ 0 & H_{22}-\varepsilon \end{vmatrix}=0$$

care furnizează valorile $\varepsilon=H_{11}$ și $C_1=1$, $C_2=0$ sau $\varepsilon=H_{22}$, și $C_1=0$, $C_2=1$. Aceste rezultate arată că nu se formează o orbitală moleculară nouă din combinația liniară, de mai sus. Deci orbitalele intermediare cu simetrie diferită nu pot forma prin combinare liniară o nouă orbitală moleculară.

Combinînd liniar orbitalele intermediare de aceeași simetrie se obțin orbitale moleculare cu energie mai mică decît oricare din cele intermediare, liante, și altele cu energie mai mare decît cele intermediare, antiliante. Pentru a arăta cum se justifică această afirmație, fie:

$$\varphi_i^{mol}=C_{1i}\varphi_1+C_{2i}\varphi_2$$

Determinarea coeficienților $\{C_{\mu i}\}$ și a energiilor corespunzătoare orbitalelor moleculare φ_1^{mol} și φ_2^{mol} se face ținînd seama de ecuația seculară:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-\varepsilon & H_{12}-\varepsilon S \\ H_{21}-\varepsilon S & H_{22}-\varepsilon \end{vmatrix}=0$$

Să admitem că $S=0$ și $H_{22}>H_{11}$. Se obține:

$$\varepsilon_1 \simeq H_{11}-\frac{H_{12}^2}{H_{22}-H_{11}} \quad \text{și} \quad \varepsilon_2 \simeq H_{22}+\frac{H_{12}^2}{H_{22}-H_{11}}$$

ceea ce arată că $\varepsilon_1 < H_{11} < H_{22} < \varepsilon_2$. Dacă $H_{22} \gg H_{11}$, relația se menține chiar dacă luăm în considerație pe S.

Două nivele energetice cu aceleași proprietăți de simetrie se resping una pe cealaltă și nu se încrucișează niciodată. (Regula respingerii nivelelor energetice de aceeași simetrie).

Pentru a demonstra această afirmație, să considerăm $|H_{11}|=|H_{22}|$ și $S=0$. Avem în acest caz $\varepsilon_{1,2}=H_{11}\pm H_{12}$. Aceasta înseamnează că distanța între ε_1 și ε_2 este $2H_{12}$. Dacă ținem seama de ecuația:

$$\varepsilon^2-\varepsilon(H_{11}+H_{22})-H_{12}^2+H_{11}H_{22}=0$$

se obține:

$$\varepsilon_1-\varepsilon_2=\Delta\varepsilon=\sqrt{(H_{11}-H_{22})^2+4H_{12}^2}$$

Cele două nivele energetice se vor respinge unul cu celălalt și curbele energiilor ε_1 și ε_2 definesc o hiperbolă cu diferența $(H_{11}-H_{22})$ ca variabilă. Diferența $\Delta\varepsilon$ este cea mai mică pentru $H_{11}=H_{22}$.

Din această regulă rezultă că energia unei orbitale $1\sigma_g^+$ scade prin interacție cu toate celelalte orbitale σ_g^+ de aceeași simetrie. Un astfel de efect se numește *interacție de configurație.*

Pentru a lămuri cele afirmate, să luăm primele două orbitale σ_g^+ și să calculăm energiile corectate. Fie ecuația seculară:

$$\begin{vmatrix} \varepsilon-\varepsilon(1\sigma_g^+) & x \\ x & \varepsilon-\varepsilon(2\sigma_g^+) \end{vmatrix}=0$$

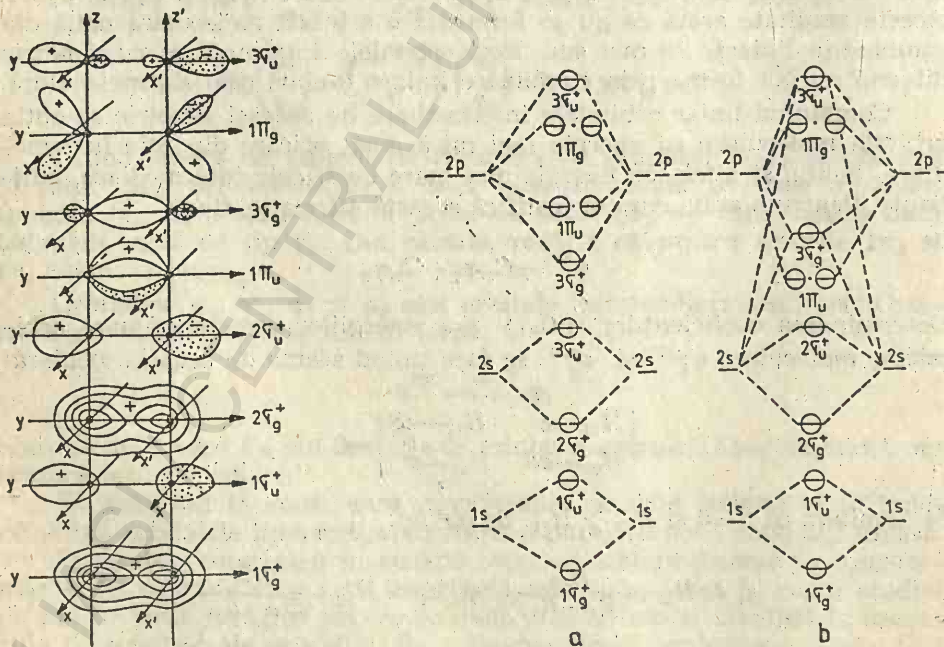


Fig. 2.7. Diagrama nivelelor energetice pentru molecule diatomice cu atomi identici din primele două perioade. Forma orbitalelor moleculare.

unde $x=\int\psi(1\sigma_g^+)H\psi(2\sigma_g^+)d\tau$. S-a presupus $S=\int\psi(1\sigma_g^+)\psi(2\sigma_g^+)d\tau=0$. Dacă $\varepsilon(2\sigma_g^+)\gg\varepsilon(1\sigma_g^+)$ avem:

$$E_1\approx E(1\sigma_g^+)-\frac{x^2}{\varepsilon(2\sigma_g^+)-\varepsilon(1\sigma_g^+)}$$

$$E_2\approx E(2\sigma_g^+)+\frac{x^2}{\varepsilon(2\sigma_g^+)-\varepsilon(1\sigma_g^+)}$$

Unul din nivelele energetice este micșorat prin interacție, pe cînd celălalt este mărit. Aceste schimbări ale nivelelor energetice sînt cu atît mai mici cu cît mai mare este diferența între cele două nivele energetice care interacționează. Desigur, cu cît este mai mic x cu atît mai mici sînt schimbările în energia nivelelor.

Ținînd seama de cele de mai sus, se poate da diagrama calitativă a nivelelor energetice pentru molecule diatomice cu atomi identici din a doua perioadă (fig. 2.7). S-au luat în considerare orbitalele atomice și intermediare (*a*) și orbitalele atomice și moleculare (*b*) formate din setul: $1s^A$, $1s^B$, $2s^A$, $2s^B$, $2p_x^A$, $2p_y^A$, $2p_z^A$, $2p_x^B$, $2p_y^B$, $2p_z^B$. În diagrama (*b*) se observă interacția între orbitalele $2p$ și $2s$, de aceeași simetrie. Din aceeași figură 2.7, se observă forma orbitalelor moleculare respective.

Tabelul 2.1

Configurațiile electronice ale unor specii diatomice cu atomi identici din primele două perioade

Molecula	Configurația electronică	N	N^*	$N-N^*$	Experimental	
					Termen	Energie [kcal/mol]
H_2	$(\sigma_{1s})^2$	2	0	2	$^1\Sigma_g$	109,19
He_2^+	$(\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})$	2	1	1	$^2\Sigma_u$	58
He_2	$(\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2$	2	2	0		inexistentă
Li_2	$(He_2)(\sigma_{2s})^2$	4	2	2	$^1\Sigma_g$	26 (în vapori)
Be_2	$(He_2)(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2$	4	4	0		nu s-a observat
B_2	$(Be_2)(\pi_{2p_x})(\pi_{2p_y})$	6	4	2	$^3\Sigma_g$	69
C_2	$(Be_2)(\sigma_{2p_z})(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y})$	8	4	4	$^3\Pi_u$	83 (în flacără)
N_2^+	$(Be_2)(\sigma_{2p_z})(\pi_{2p_x})^2(\sigma_{2p_y})^2$	9	4	5	$^2\Sigma_g$	147
N_2	$(Be_2)(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2$	10	4	6	$^1\Sigma_g$	171
O_2^+	$(N_2)(\pi^*_{2p_x})$	10	5	5	$^2\Pi_g$	150
O_2	$(N_2)(\pi^*_{2p_x})(\pi^*_{2p_y})$	10	6	4	$^3\Sigma_g$	118
F_2	$(N_2)(\pi^*_{2p_x})^2(\pi^*_{2p_y})^2$	10	8	2	$^1\Sigma_g$	
Ne_2	$(N_2)(\pi^*_{2p_x})^2(\pi^*_{2p_y})^2(\sigma^*_{2p_z})^2$	10	10	0		inexistentă

În tabelul 2.1 sînt prezentate configurațiile electronice ale speciilor ionice și moleculare din prima și a doua perioadă scurtă precum și o serie de alte date.

Pentru molecula de litiu Li_2 configurația electronică este $(1\sigma_g^+)^2(1\sigma_u^+)^2(2\sigma_g^+)^2$.

Funcția de undă pentru starea fundamentală a moleculei de litiu (Li_2) este:

$$\psi=\hat{A}\ (1\sigma_g^+\ \alpha\ 1\sigma_g^+\ \beta\ 1\sigma_u^+\ \alpha\ 1\sigma_u^+\ \beta\ 2\sigma_g^+\ \alpha\ 2\sigma_g^+\beta)$$

unde $\hat{A}$ este operatorul de antisimetrizare. Se poate arăta că această stare este ${}^1\Sigma_g^+$.

Molecula de beriliu Be_2 nu se formează. Aceasta ar avea configurația electronică $(1\sigma_g^+)^2\ (1\sigma_u^+)^2\ (2\sigma_g^+)^2\ (2\sigma_u^+)^2$. Molecula de beriliu Be_2 nu este stabilă pentru aceleași considerații ca și molecula de He_2. Menționăm că în figura 2.7 orbitala moleculară $3\sigma_g^+$ derivă din orbitalele atomice $2p_y^A$ și $2p_y^B$, iar orbitala moleculară $1\pi_u$ și $1\pi_g$ din orbitalele atomice $2p_z^A$ și $2p_z^B$. Aceste orbitale atomice $1\pi_u$ și $1\pi_g$ fiind bidimensionale, mai există o suprapunere a norilor electronici moleculari, perpendiculară cu cea din figura 2.7 formată de orbitalele atomice $2p_x^A$ și $2p_x^B$ care nu este prezentată în figură. După cum se vede din această figură, orbitalele σ și π^* au simetria g pe cînd orbitalele σ^* și π au simetria u. Cînd este vorba de o orbitală dublu ocupată, simetria stării se multiplică cu un factor $g(g \cdot g = g,\ u \cdot u = g)$, astfel încît simetria stării numai atunci devine u cînd există un număr impar de orbitale u care sînt ocupate de cîte un electron.

Tabelul 2.1 a fost întocmit pe baza principiului lui Pauli și ținînd seama de regulile lui Hund. Se observă că modelul orbitalelor moleculare explică faptul că starea fundamentală a moleculei O_2 este un triplet. În cazul B_2, C_2 și N_2^+ se observă abateri ale stării spectroscopice observate experimental de la prevederile principiului Aufbau care prevede termenii ${}^1\Sigma_g$, ${}^3\Sigma_g$ și ${}^2\Pi_u$. Se observă că există o corespondență calitativă între energia de legătură și diferența între numărul de electroni din orbitalele de legătură și numărul de electroni din orbitalele de antilegătură.

2.2.3.1. Structura moleculei de azot

Configurația electronică a atomului de azot este $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$. Cînd se combină doi atomi de azot, orbitalele de același tip se combină, cu condiția ca ei să aibă aceeași sau aproximativ aceeași energie. Astfel, orbitalele $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ ale unui atom de azot se combină cu orbitalele similare ale celuilalt atom și formează orbitale moleculare. Din cinci orbitale atomice ale fiecărui atom se formează zece orbitale moleculare. Cei patrusprezece electroni ai moleculei se distribuie în șapte orbitale moleculare.

În vederea obținerii unei diagrame a energiei orbitalelor moleculare, ne amintim că prin combinarea celor două orbitale s ale celor doi atomi de azot se formează două orbitale moleculare σ de legătură și două orbitale σ^* de antilegătură. Fiindcă electronii $1s$ nu sînt de valență, nu ne ocupăm de ei, îi putem considera chiar ca aparținînd atomilor separați, nefiind afectați de legătură.

Combinația celor două orbitale atomice $2s$ nu contribuie la formarea legăturii. Acești electroni se identifică cu cele două perechi neparticipante familiare metodei legăturii de valență :N≡N:. Alt mod de a spune

că orbitalele $2s$ nu interacționează apreciabil constă în a arăta o scindare slabă în diagrama energetică a orbitalelor moleculare.

Dintre orbitalele p de energie egală (degenerate), orbitala p_z dirijată pe axa dintre cei doi atomi formează orbitalele moleculare $\sigma(2p_z)$ și $\sigma^*(2p_z)$. Interacția orbitalelor atomice este mare și deci scindarea este și ea mare.

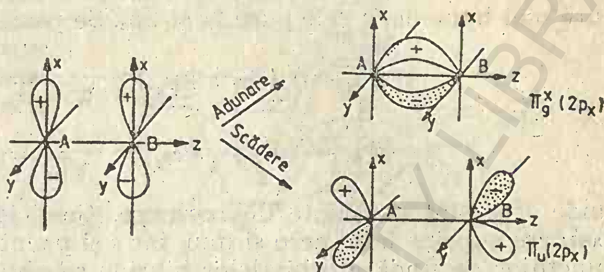


Fig. 2.8. Orbitale moleculare $\pi_u(2p_x)$ și $\pi_g^*(2p_x)$.

Orbitalele atomice $2p_x$ și $2p_y$ ale fiecărui atom se combină pentru a forma setul de orbitale π: $1\pi_u(2p_x)$, $1\pi_g^*(2p_x)$, $1\pi_u(2p_y)$ $1\pi_g^*(2p_y)$.

Formarea orbitalelor $\pi_u(2p_x)$ și $\pi_g^*(2p_x)$ se observă în figura 2,8. Diagrama energetică a orbitalelor moleculare, pentru molecula de azot, se

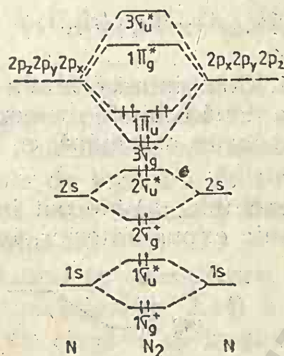


Fig. 2.9. Diagrama energetică a orbitalelor moleculare ale moleculei N_2.

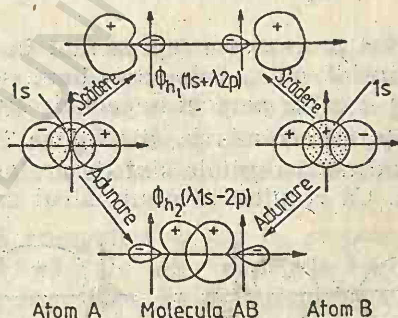


Fig. 2.10. Formarea a două orbitale sp hibride ale atomilor A și B.

observă în figura 2.9. Există deci suficienți electroni să ocupe complet orbitalele moleculare $1\pi_u(2p_x)$ și $1\pi_u(2p_y)$ dar orbitalele moleculare $1\pi_g^*(2p_x)$, $1\pi_g^*(2p_y)$ și $3\sigma_u^*(2p_z)$ rămîn neocupate. Legătura între atomii de azot provine din orbitalele moleculare de legătură $3\sigma_g^+(2p_z)$, $1\pi_u(2p_x)$ și $1\pi_u(2p_y)$ întrucît vre-o contribuție la legătură a orbitalelor $1\sigma_g^+(1s)$ și $2\sigma_g^+(2s)$ este contracarată de contribuția orbitalelor de antilegătură $1\sigma_u^*(1s)$ și $2\sigma_u^*(2s)$.

Această diagramă energetică a orbitalelor moleculare ale moleculei de azot nu este corectă, după cum arată analiza spectrului acestei molecule.

De fapt cea mai înaltă orbitală moleculară ocupată cu electroni este orbitala $3\sigma_g^+$, conform diagramei nivelelor energetice ale orbitalelor moleculare ale moleculei de azot din figura 2.7, *b*.

Un alt procedeu constă în luarea în considerare a unor orbitale atomice hibride. Amestecul orbitalelor $2s$ și $2p_z$ ale atomului de azot este un proces favorabil, deoarece orbitalele hibride au proprietăți de legătură mai bune decît cele pure $2s$ și $2p_z$. Se poate scrie:

$$\Phi_{h_1} = N_1(\phi_{2s} + \phi_{2p_z}) = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}}(s + \lambda p)$$

$$\Phi_{h_2} = N_2(\phi_{2s} - \Phi_{2p_z}) = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}}(\lambda s - p)$$

unde $N_{1,2}$ sînt constante de normare. Coeficientul λ este un factor de pondere cuprins între zero și unu, iar s și p sînt orbitalele $2s$ și $2p_z$. Forma funcțiilor de undă a orbitalelor hibride se observă în figura 2.10. Se observă că orbitalele hibride ϕ_{h_2} ale celor doi atomi au proprietăți de legătură remarcabile. Prin urmare, combinînd orbitala ϕ_{h_2} a celor doi atomi de azot, se pot obține orbitale moleculare de tipul:

$$\psi_{\sigma_g} = N_3(\Phi_{h_2}(A) + \Phi_{h_2}(B)) = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}(\Phi_{h_2}(A) + \Phi_{h_2}(B))$$

$$\psi_{\sigma_u^*} = N_4(\Phi_{h_2}(A) - \Phi_{h_2}(B)) = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}(\Phi_{h_2}(A) - \Phi_{h_2}(B))$$

Acest proces este reprezentat în figura 2.11. Combinînd orbitala atomică hibridă ϕ_{h_1} a celor doi atomi, se pot forma două orbitale moleculare σ_g și σ_u^* pentru perechi neparticipante. Aspectul lor se aseamănă, cu mici diferențe, cu orbitala ϕ_{h_1} din figura 2.10.

Cînd două orbitale sînt de același tip (de exemplu σ_g) ele pot interacționa. Ca rezultat al unui calcul cuanto-mecanic expus anterior, inter-

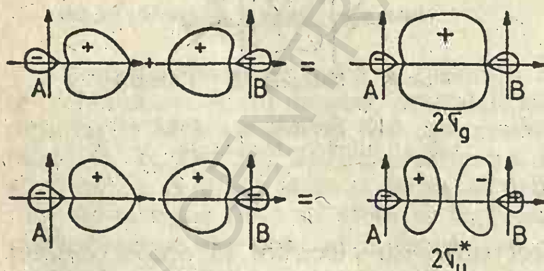


Fig. 2.11. Formarea unor orbitale moleculare σ_g și σ_u^* din orbitale hibride Φ_{h_2} (sp).

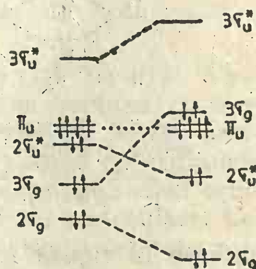


Fig. 2.12. Împrăștierea energiilor orbitalelor hibride de același tip.

acția scade energia perechii cea mai joasă și mărește pe a celei mai ridicate, deci rezultatul interacției constă în lărgirea distanței dintre nivele.

Orbitalele atomice sînt ortonormate, pe cînd orbitalele moleculare construite cu orbitale hibride nu sînt ortogonale. Ca rezultat, orbitalele

hibride sînt intermediare în energie față de orbitalele atomice din care s-au amestecat (v. fig. 2.13).

În acord cu cele spuse mai sus, amestecarea scade pe $2\sigma_g$ și $2\sigma_u^*$ și crește pe $3\sigma_g$ și $3\sigma_u^*$, cum se vede în figura 2.12. În acest mod, orbitala slab liantă $3\sigma_g$ se deplasează deasupra lui π_u și devine cea mai înaltă orbitală moleculară ocupată. Cu aceasta se obține o diagramă a energiei orbitalelor moleculare ale N_2 corectă (fig. 2.13).

Hibridizarea orbitalelor atomice înaintea combinării lor spre a forma orbitale moleculare este un proces artificial.

În descrierea funcției de undă moleculare se poate simplu include contribuția convenabilă din orbitalele $2s$ și $2p$ de exemplu, ale fiecărui atom:

$$\psi_{(2\sigma_g)} = N[(C_1\Phi_{2s_A} + C_2\Phi_{2p_A}) + (C_1\Phi_{2s_B} + C_2\Phi_{2p_B})]$$

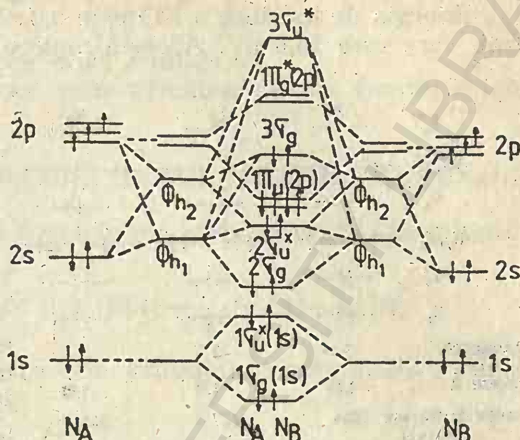


Fig. 2.13. Diagrama energiei orbitalelor moleculare pentru molecula N_2.

Prin adăugarea unui anumit caracter p în locul celui s se obține o mai mare diversitate între atomi și o stabilizare mai puternică a legăturii. Stabilizarea orbitalei hibride este însoțită de o destabilizare a altor orbitale de legătură de simetrie similară (orbitala $3\sigma_g$). Densitatea electronică este deplasată dintre atomi și orbitala $3\sigma_g$ deplasată deasupra nivelului 1π.

Luînd în considerare o diagramă energetică de tip N_2 se poate face o comparație (fig. 2.14) a unor proprietăți ale altor molecule cu cea de azot. Se observă că în șirul B_2, C_2 și N_2 crește multiplicitatea și energia de disociere și scade distanța interatomică.

Molecula de azot poate fi comparată cu speciile de oxid de azot.

Structura moleculei NO se poate scrie :N⩶O:. Aceasta prezintă multiplicitatea legăturii 2,5. Cele trei puncte reprezintă o pereche de electroni de legătură și un electron de antilegătură, ceea ce corespunde la multiplicitatea 0,5. Această structură este în acord cu momentul său de dipol (0,16 D), cu distanța sa interatomică și cu constanta de forță a legăturii, care sînt intermediare între cele pentru dubla și tripla legătură. Aceste concluzii se pot observa din figura 2.15, care prezintă distribuția electronilor în diagramele energetice ale speciilor NO^+, N_2, NO și NO^-. Din cauza creșterii multiplicității, molecula NO este stabilă și descompunerea sa începe la 500°C. Oxidul de azot este chimic activ, poate fi redus și oxidat. Electronul impar din molecula NO este într-o orbitală de antilegătură cu energie mică și, deci, nu poate forma legături stabile, ceea ce

explică tendința mică a NO de a se dimeriza la N_2O_2. El se poate dimeriza numai la temperaturi foarte joase, în stare solidă, cînd există ca molecule diamagnetice instabile. Reacționează cu alți radicali liberi și pentru acest motiv se folosește ca un indicator și un inhibitor al reacțiilor în lanț.

Energia de ionizare a NO este 9,3 eV, mult mai scăzută decît pentru azot, care este 15,6 eV. Această moleculă poate pierde electronul impar

	B_2	C_2	N_2
Multiplicitate	1	2	3
Lungime Å	1,59	1,31	1,10
Energie de disociere KJ/mol	280,4	627	940

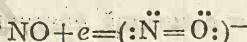
Fig. 2.14. Configurația electronică a moleculelor B_2, C_2, N_2.

	$N{\equiv}O^+$	N_2	NO	$N{=}O^-$
Multiplicitate	3	3	2 5	2
Lungime, Å	1,05	1,10	1,15	1,18
Energie de disociere KJ/mol.	–	341	678	–
Constantă de forță, K	20	28,4	15,5	12

Fig. 2.15. Distribuția electronilor în diagrama energetică a speciilor NO^+, N_2, NO și NO^-.

din orbitala de antilegătură π_p^*, spre a forma ionul nitrozil NO^+. Ionul nitrozil NO^+ este izoelectronic cu molecula de azot N_2. Acest ion are structura $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_p)^4(\sigma_p)^2$. El este diamagnetic ca și molecula N_2.

Oxidul de azot, în amoniac lichid, se comportă ca un oxidant transformîndu-se în NO^-, deci:



$$NO + e = (:\ddot{N} = \ddot{O}:)^-$$

Derivații ionului NO^- sînt instabili și insuficient studiați. Oxidul de azot, avînd un electron impar și un dublet neparticipant, acționează ca ligand într-o serie de complecși denumiți *complecși nitrozilici*.

2.2.3.2. Structura moleculei de oxigen

Molecula de oxigen O_2 are 16 electroni. Unele proprietăți ale acesteia ca de pildă proprietățile magnetice, greu de înțeles cu ajutorul altor mijloace, se înțeleg cu ușurință în teoria orbitalelor moleculare.

Cei doi electroni în plus față de molecula de azot se plasează în orbitalele $1\pi_g$. Electronii din orbitala $1\pi_g$ dublu degenerată, pot avea același spin sau spin opus.

Pentru oxigen, configurația stării fundamentale este $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^2(2p_y)(2p_z)$. Afară de aceasta se mai pot scrie alte două configurații. Deci starea fundamentală a oxigenului este de trei ori degenerată.

Pentru molecula de oxigen O_2 în stare fundamentală se pot scrie trei funcţii. Ele definesc o stare numită *triplet de spin*. Acestea sînt:

$$|(\pi_g(A))\,(\pi_g(B))| \begin{pmatrix} \alpha\alpha \\ \alpha\beta + \beta\alpha \\ \beta\beta \end{pmatrix}$$

unde A şi B fac distincţia între cele două orbitale π_g.

În afară de acestea se mai pot scrie următoarele trei funcţii singlet de spin:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\,[\,|(\overset{\alpha}{\pi_g}(A))(\overset{\beta}{\pi_g}(B))| - |(\overset{\beta}{\pi_g}(A))(\overset{\alpha}{\pi_g}(B))|\,];\quad |(\overset{\alpha}{\pi_g}(A))(\overset{\beta}{\pi_g}(A))| \text{ şi } |(\overset{\alpha}{\pi_g}(B))(\overset{\beta}{\pi_g}(B))|$$

Să analizăm proprietăţile de simetrie ale acestor funcţii. Ne amintim că:

$$\pi_g(A) = \frac{1}{\sqrt{2}}\,(p_x(A) - p_x(B)) \text{ şi } \pi_g(B) = \frac{1}{\sqrt{2}}\,(p_y(A) - p_y(B))$$

Aplicînd operaţiile de simetrie ale grupului punctual $D_{\infty h}$ căruia aparţine molecula O_2, avem:

$$\hat{E}\pi_g(A) = \pi_g(A),\quad \hat{C}\varphi\,\pi_g(A) = \cos\varphi\,\pi_g(A) - \sin\varphi\,\pi_g(B),\quad \hat{\sigma}_v\pi_g(A) = \pi_g(A)$$

$$\hat{E}\pi_g(B) = \pi_g(B),\quad \hat{C}\varphi\,\pi_g(B) = \sin\varphi\,\pi_g(A) + \cos\varphi\,\pi_g(B),\quad \hat{\sigma}_v\pi_g(B) = -\pi_g(B)$$

Pentru funcţia de undă $|(\overset{\alpha}{\pi_g}(A))(\overset{\alpha}{\pi_g}(B))|$ care în acord cu regula lui Hund trebuie să reprezinte starea fundamentală, se obţin următoarele rezultate:

$$\hat{E}|(\overset{\alpha}{\pi_g}(A))(\overset{\alpha}{\pi_g}(B))| = 1\,|(\overset{\alpha}{\pi_g}(A))(\overset{\alpha}{\pi_g}(B))|$$

$$\hat{C}\varphi\,|(\overset{\alpha}{\pi_g}(A))(\overset{\alpha}{\pi_g}(B))| = |[\cos\varphi(\overset{\alpha}{\pi_g}(A)) - \sin\varphi(\overset{\alpha}{\pi_g}(B))]\cdot[\sin\varphi(\overset{\alpha}{\pi_g}(A)) +$$
$$+ \cos\varphi(\overset{\alpha}{\pi_g}(B))]| = \cos\varphi\sin\varphi\,|(\overset{\alpha}{\pi_g}(A))(\overset{\alpha}{\pi_g}(A))| + \cos^2\varphi\,|(\overset{\alpha}{\pi_g}(A))(\overset{\alpha}{\pi_g}(B))| -$$
$$- \sin^2\varphi\,|(\overset{\alpha}{\pi_g}(B))(\overset{\alpha}{\pi_g}(A))| - \sin\varphi\cos\varphi\,|(\overset{\alpha}{\pi_g}(B))(\overset{\alpha}{\pi_g}(B))|$$

Deoarece determinaţii $|(\overset{\alpha}{\pi_g}(A))(\overset{\alpha}{\pi_g}(A))|$ şi $|(\overset{\alpha}{\pi_g}(B))(\overset{\alpha}{\pi_g}(B))|$ au două coloane egale ei sînt zero. Deci:

$$\hat{C}\varphi\,|(\overset{\alpha}{\pi_g}(A))(\overset{\alpha}{\pi_g}(B))| = \cos^2\varphi\,|(\overset{\alpha}{\pi_g}(A))(\overset{\alpha}{\pi_g}(B))| - \sin^2\varphi\,|(\overset{\alpha}{\pi_g}(B))(\overset{\alpha}{\pi_g}(A))|$$

Dacă schimbăm coloanele în ultimul determinant se schimbă semnul, şi cu $\sin^2\varphi + \cos^2\varphi = 1$, avem în final

$$\hat{C}\varphi\,|(\overset{\alpha}{\pi_g}(A))(\overset{\alpha}{\pi_g}(B))| = 1\,|(\overset{\alpha}{\pi_g}(A))(\overset{\alpha}{\pi_g}(B))|$$

Pentru operaţia de reflexie se obţine:

$$\hat{\sigma}_v|(\overset{\alpha}{\pi_g}(A))(\overset{\alpha}{\pi_g}(B))| = |(\overset{\alpha}{\pi_g}(A))(-\overset{\alpha}{\pi_g}(B))| = -1\,|(\overset{\alpha}{\pi_g}(A))(\overset{\alpha}{\pi_g}(B))|$$

Deoarece ambele orbitale sînt simetrice faţă de inversiune $\hat{i}$, produsul lor este simetric. Deci ţinînd seama de tabelul de caractere al repre-

zentărilor ireductibile al grupului punctual $D_{\infty h}$ se observă că starea fundamentală a moleculei de oxigen este un $^3\Sigma_g^+$.

Să analizăm comportarea stărilor de singlet sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului punctual $D_{\infty h}$. Să luăm ca exemplu:

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\,|(\overset{\alpha}{\pi_g}(A))(\overset{\beta}{\pi_g}(B))| - |(\overset{\beta}{\pi_g}(A))(\overset{\alpha}{\pi_g}(B))|\,]$$

Pentru această funcție de undă avem:

$$\widehat{E}\psi_2 = \psi_2$$

$$\widehat{C}_\varphi \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\,|(\cos\varphi(\overset{\alpha}{\pi_g}(A)) - \sin\varphi(\overset{\alpha}{\pi_g}(B)))(\sin\varphi(\overset{\beta}{\pi_g}(A)) + \cos\varphi(\overset{\beta}{\pi_g}(B)))| -$$

$$- |(\cos\varphi(\overset{\beta}{\pi_g}(A)) - \sin\varphi(\overset{\beta}{\pi_g}(B))(\sin\varphi(\overset{\alpha}{\pi_g}(A)) + \cos\varphi(\overset{\alpha}{\pi_g}(B)))|\,] =$$

$$= \cos 2\varphi \frac{1}{\sqrt{2}} [\,|(\overset{\alpha}{\pi_g}(A))(\overset{\beta}{\pi_g}(B))| - |(\overset{\beta}{\pi_g}(A))(\overset{\alpha}{\pi_g}(B))|\,] +$$

$$+ \sin 2\varphi \frac{1}{\sqrt{2}} [\,|(\overset{\alpha}{\pi_g}(A))(\overset{\beta}{\pi_g}(A))| - |(\overset{\alpha}{\pi_g}(B))(\overset{\beta}{\pi_g}(B))|\,]$$

Se observă de mai sus că funcția ψ_2 nu se transformă în ea însăși sub acțiunea operației C_φ, ci se transformă într-o combinație liniară de funcții care ele însele sînt combinații ale unor determinanți.

Deci putem bănui că ψ_2 este o componentă a unui set dublu degenerat de funcții, din care a doua componentă este dată de combinația:

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\,|(\overset{\alpha}{\pi_g}(A))(\overset{\beta}{\pi_g}(A))| - |(\overset{\alpha}{\pi_g}(B))(\overset{\beta}{\pi_g}(B))|\,]$$

Operațiile de simetrie acționează asupra setului ψ_2 și ψ_3 astfel:

$$\widehat{E}\begin{pmatrix}\psi_2\\ \psi_3\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_2\\ \psi_3\end{pmatrix}$$

$$\widehat{C}\begin{pmatrix}\psi_2\\ \psi_3\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\cos 2\varphi & \sin 2\varphi\\ -\sin 2\varphi & \cos 2\varphi\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_2\\ \psi^3\end{pmatrix}$$

$$\widehat{\sigma}_v\begin{pmatrix}\psi_2\\ \psi_3\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}-1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_2\\ \psi_3\end{pmatrix}$$

Caracterele acestor transformări sînt $\chi(E)=2$, $\chi(C_\varphi)=2\cos 2\varphi$ și $\chi(\sigma_v)=0$. Comparînd cu sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului $D_{\infty h}$ se observă că setul de funcții de undă moleculare ψ_2 și ψ_3 se comportă sub acțiunea operațiilor de simetrie ca reprezentarea ireductibilă $^1\Delta_g$.

Să considerăm acum combinația liniară ortogonală cu ψ_2. Să o notăm pe aceasta cu ψ_4:

$$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\,|(\overset{\alpha}{\pi_g}(A))(\overset{\beta}{\pi_g}(A)) + (\overset{\alpha}{\pi_g}(B))(\overset{\beta}{\pi_g}(B))|\,]$$

Proprietățile de simetrie ale lui ψ_4 sînt:

$$\hat{E}\psi_4=\psi_4$$

$$\hat{C}_\varphi \psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}[|(\cos\varphi(\overset{\alpha}{\pi_g}(A)) - \sin\varphi(\overset{\beta}{\pi_g}(B)))(\cos\varphi(\overset{\beta}{\pi_g}(A)) -$$

$$-\sin\varphi(\overset{\beta}{\pi_g}(B)))| + |(\sin\varphi(\overset{\alpha}{\pi_g}(A)) + \cos\varphi(\overset{\alpha}{\pi_g}(B)))(\sin\varphi(\overset{\beta}{\pi_g}(A)) +$$

$$+\cos\varphi(\overset{\beta}{\pi_g}(B)))] = 1\psi_4$$

$$\hat{\sigma}_v\psi_4=1\psi_4$$

Se observă că funcția de undă moleculară ψ_4 se transformă ca $^1\Sigma_g^+$. Cele mai joase stări ale moleculei de oxigen se observă în figura 2.16.

Se poate arăta că configurațiile $(\pi_u(2p))^3$ și $(\pi_g^*(2p))^3$ duc la stările $^2\Pi_u$ și $^2\Pi_g$. Cele două stări excitate joacă un rol în absorbția luminii în atmosferă.

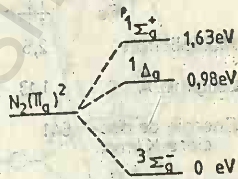


Fig. 2.16. Cele mai joase stări energetice ale moleculei O_2.

Diferența între energiile celor trei stări este datorită prezenței repulsiei interelectronice $e^2/r_{1,2}$, în hamiltonianul complet. Astfel, pentru energia stării fundamentale, se obține:

$$\varepsilon(^3\Sigma_g^-) = \int |(\overset{\alpha}{\pi_g}(A))(\overset{\alpha}{\pi_g}(B))|\hat{H}|(\overset{\alpha}{\pi_g}(A))(\overset{\alpha}{\pi_g}(B))|\,d\tau =$$

$$= \int |(\overset{\alpha}{\pi_g}(A))(\overset{\alpha}{\pi_g}(B))|\hat{H}\text{ (orbital molecular) }|(\overset{\alpha}{\pi_g}(A))(\overset{\alpha}{\pi_g}(B))|\,d\tau +$$

$$+\int |(\overset{\alpha}{\pi_g}(A))(\overset{\alpha}{\pi_g}(B))|\frac{e^2}{r_{1,2}}|(\overset{\alpha}{\pi_g}(A))(\overset{\alpha}{\pi_g}(B))|\,d\tau = 2\varepsilon(\pi_g) +$$

$$+ \text{termenul repulsiei interelectronice}$$

Din cauză că ultimul termen este diferit pentru fiecare stare (cu funcții de undă diferite), cele trei stări au energii diferite.

Cei doi electroni impari din orbitalele π_g^* dau seama de proprietățile paramagnetice ale moleculei de oxigen. Caracterul diradicalic și paramagnetismul care îl însoțește constituie o proprietate remarcabilă a sa.

Ocuparea orbitalelor de antilegătură prin unul sau mai mulți electroni anulează unele din legăturile liante dintre atomi. În cazul oxigenului (O_2) avem două orbitale π dublu ocupate fiecare cu cîte doi electroni și o orbitală de legătură σ dublu ocupată, deci în total trei orbitale de legătură. Fiecare din cei doi electroni din orbitalele de antilegătură anulează efectul de legătură a cîte unui electron din orbitala de legătură. Deci legătura netă din molecula de oxigen poate fi considerată ca rezultînd dintr-o dublă legătură.

Ocuparea orbitalelor de antilegătură poate fi pusă în corelație cu distanța dintre atomii de oxigen care este 1,2074 Å.

Cînd oxigenul se ionizează prin pierderea unui electron dintr-o orbitală π^* de antilegătură, specia O_2^+ va avea o puternică interacție între cei doi atomi (fig. 2.17).

De fapt, distanța de legătură în O_2^+ este 1,1227 Å. O considerabilă descreștere arată o puternică interacție între atomii ionului. Specia O_2^+ este foarte interesantă. Nu numai că poartă o sarcină pozitivă dar are și un electron impar, ea este un radical-cation. Lungimea legăturii speciei O_2^- (anion radical) și O_2^{2-} este 1,35 și respectiv 1,48 Å, confirmînd faptul că electronii s-au adiționat în orbitalele de antilegătură. Odată cu scăderea multiplicității legăturii în seria O_2^+, O_2, O_2^-, O_2^{2-}, distanța între atomii de oxigen crește și energia medie de legătură scade.

	O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}
Multiplicitate	2,5	2	1,5	1
Lungime, Å	1,13	1,21	1,35	1,48
Energie de disociere KJ/mol.	641	493	–	210

Fig. 2.17. Structuri electronice ale speciilor O_2, O_2^+, O_2^-, și O_2^{2-}.

2.3. Molecule diatomice cu atomi diferiți

Moleculele diatomice cu nuclee diferite pot fi descrise în metoda LCAO de funcția de undă:

$$\psi = N(\psi_B + \lambda\psi_A)$$

Constanta λ determină polaritatea orbitalei moleculare. Cu cît mai mare este valoarea lui λ cu atît mai mare este posibilitatea de a găsi electronul în jurul nucleului A. Constanta de normare N este dată de relația:

$$N^2(1+\lambda^2+2\lambda S)=1$$

Pentru a estima diagrama energiei pentru orbitalele moleculare dintr-o astfel de moleculă, trebuie examinate proprietățile de simetrie ale acestor orbitale.

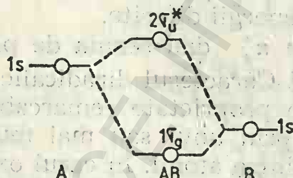


Fig. 2.18. Combinarea orbitalelor 1s ale unor atomi diferiți.

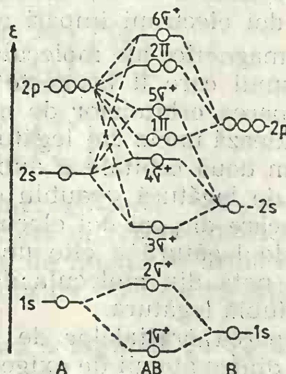


Fig. 2.19. Diagrama nivelelor energetice ale orbitalelor moleculare pentru molecule diatomice cu nuclee diferite.

Pentru molecula AB nu există axă de rotație de ordinul doi ca în molecula A_2. Lipsește deci și operația de inversie. Singurele operații de

simetrie prezente sînt: E, C_φ și σ_v. Toate moleculele care posedă astfel de proprietăți de simetrie aparțin grupului punctual $C_{\infty v}$.

Deoarece orbitalele atomice ale atomului cu Z mai mare (B) au energia mai mică decît orbitalele atomice ale celuilalt nucleu (A) (sarcina „efectivă" a nucleului este mai mare pentru B decît pentru A) rezultă orbitalele moleculare care se formează din $1s_A$ și $1s_B$ (fig. 2.18).

O diagramă energetică, pentru molecule diatomice cu nuclee diferite, trebuie să pună în evidență faptul că orbitalele cu aceeași simetrie se resping una pe alta. Această repulsie este dependentă de diferența de energie dintre orbitalele moleculare și mărimea interacțiunii.

Pentru molecule diatomice ale căror atomi nu sînt îndepărtați în sistemul periodic, diagrama va fi de forma celei din figura 2.19. Diagrama indică faptul că $4\sigma^+$ respinge pe $5\sigma^+$, făcîndu-o mai puțin stabilă decît orbitalele 1π.

2.3.1. Structura hidrurii de litiu

Dacă cele două nuclee au sarcini nucleare „efective" foarte diferite, ca în hidrura de litiu LiH, se obține o diagramă energetică a orbitalelor moleculare ca în figura 2.20. În acest caz putem privi orbitala $1s$ a litiului ca de nelegătură și să presupunem că legătură chimică între litiu și hidrogen se face prin orbitalele atomice H($1s$) și Li($2s$). Orbitala Li($1s$) nu este în această aproximație o orbitală de valență.

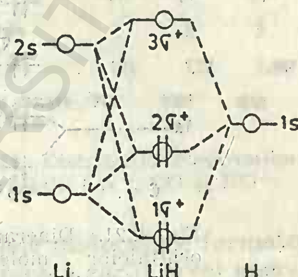


Fig. 2.20. Diagrama nivelelor energetice ale moleculei LiH.

2.3.2. Structura monoxidului de carbon

În cazul monoxidului de carbon, trebuie ținut seama de faptul că cei doi atomi au electronegativități diferite. Sarcina nucleară crește cu numărul atomic. Deci cu cît numărul atomic al elementului este mai mare, cu atît orbitalele sale sînt mai stabile, sînt plasate mai jos în scara energiilor. Ia cazul monoxidului de carbon (fig. 2.21), în diagrama de orbitale moleculare se vede că nivelele atomului de oxigen sînt dedesubtul celor ale atomului izolat de carbon.

Se observă hibridizarea prealabilă a orbitalelor $2s$ și $2p_x$ în cazul ambilor atomi izolați.

În figura 2.21 s-au notat cu indice $n.b$ (non bonding) orbitalele moleculare de nelegătură. De asemenea, deoarece moleculele diatomice cu atomi diferiți nu au un centru de inversie, orbitalele moleculare nu s-au mai notat cu indicii g sau u, clasificarea g-u fiind lipsită de sens. Există deci două perechi de electroni neparticipanți în molecula CO care nu sînt implicați substanțial în legătură. O pereche aparține oxigenului și ocupă orbitala hibridă a acestuia Φ_{h_1} cu puternic caracter s. Cealaltă pereche de electroni de nelegătură aparține practic atomului de carbon și are un puternic caracter p. Această orbitală este extinsă departe de legătura C—O. Ea are o energie ridicată și electronii respectivi sînt slab legați. Reactivi-

tatea electronilor din această orbitală dă seama de binecunoscutele proprietăți donoare ale monoxidului de carbon.

Legătura între carbon și oxigen rezultă dintr-o legătură σ, de obicei pe carbon și setul de orbitale moleculare π_x și π_y, de obicei pe atomul de carbon.

Orbitalele neparticipante ale carbonului și oxigenului precum și orbitalele π și π* sînt ilustrate în figura 2.22. Orbitala π este plasată pe ato-

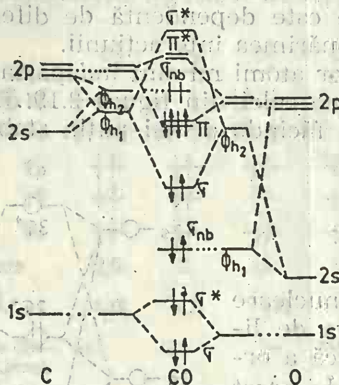


Fig. 2.21. Diagrama energiei orbitalelor moleculare ale oxidului de carbon.

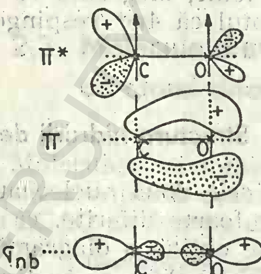


Fig. 2.22. Orbitalele moleculare ale monoxidului de carbon.

mul de oxigen, în general, deoarece atomul de oxigen contribuie mai mult la aceasta. Cealaltă orbitală moleculară π este perpendiculară pe planul hîrtiei. Orbitalele π* sînt astfel prezentate în figură (numai π_g^*) încît să arate că atomul de carbon contribuie mai mult la aceste orbitale decît atomul de oxigen.

Faptul că orbitalele π* sînt apropiate ca energie de orbitalele *p* ale carbonului și sînt concentrate pe atomul de carbon, este de foarte mare importanță în explicarea proprietăților acceptoare ale monoxidului de carbon, într-o varietate de carbonili complecși.

Molecula de monoxid de carbon poate fi considerată ca avînd o legătură triplă, ca și cea de azot, cu care este izoelectronică. Două legături în oxidul de carbon pot fi considerate ca formate prin împerecherea electronilor, iar a treia printr-un mecanism donor-acceptor, implicînd o orbitală 2*p* liberă a carbonului și o pereche de electroni neparticipanți ai oxigenului:



Datorită acestei analogii, molecula de monoxid de carbon, va avea o energie de disociere mare (1 066 kJ/mol), o mare constantă de forță (18,6) și o mică distanță internucleară (1,128 Å). Momentul de dipol este nesemnificativ ($\mu = 0{,}118$ D).

Structura electronică similară a moleculelor de CO și N_2 dă seama de proprietățile fizice asemănătoare ale acestora. Astfel, asemănător mo-

leculei de azot, monoxidul de carbon are un punct de topire foarte scăzut (—204°C) şi de fierbere (—191,5°C). În stare solidă au două modificaţii (cubică şi hexagonală). Există o similaritate a spectrelor de bandă. Oxidul de carbon este slab solubil în apă etc.

Un alt bun acceptor alături de CO este ionul CN^-. Aceşti liganzi (CN^-, CO, NO, PR_3) sînt σ donori şi π acceptori, ceea ce se poate uşor înţelege în teoria orbitalelor moleculare.

Distribuţia electronilor într-o schemă energetică simplistă şi comparativă pentru CO, CN^- şi NO^+ se observă în figura 2.23. Din diagramă se observă că multiplicitatea legăturii este aceeaşi în cele trei cazuri. Lungimea legăturilor scade de la CO spre extreme. Acelaşi aspect se observă pentru energia de disociere. Toţi aceşti ioni alături de CO sînt izoelectronici cu molecula de azot.

	CN^-	CO	NO^+
σ_x^*	—	—	—
$\pi_y^*\ \pi_z^*$	— —	— —	— —
σ_x	↑↓	↑↓	↑↓
$\pi_y\ \pi_z$	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
σ_s^*	↑↓	↑↓	↑↓
σ_s	↑↓	↑↓	↑↓
Multiplicitate	3	3	3
Lungime, Å	1,14	1,28	1,062
Energie de disociere KJ/mol.	940	1069	1048

Fig. 2.23. Distribuţia electronilor în orbitalii CN^-, CO şi NO^+.

În aceste molecule şi ioni există un surplus de electroni de legătură faţă de cei de antilegătură, astfel încît distanţele interatomice sînt scurte şi energiile de disociere sînt mari.

După cîte se ştie, o mare contribuţie la orbitalele moleculare formate din două orbitale iniţiale sînt date de orbitala atomică a cărui nivel energetic este mai apropiat de orbitala moleculară. Altfel spus, o mare contribuţie la orbitalele de legătură este adusă de orbitala atomică a atomului cel mai electronegativ, iar la orbitala de antilegătură de orbitala atomică a atomului cel mai puţin electronegativ.

2.3.3. Structura acidului fluorhidric

În acest caz ne vom referi la un exemplu numeric în cadrul modelului LCAO—SCF. În cele ce urmează va fi descris calculul lui R a n s i l [8] din 1960.

Axele de coordonate carteziene se fixează cu originea în centrul nucleului de fluor şi protonul într-un punct (0, 0, R) unde R este lungimea legăturii. Valoarea lui R este 1,733 u.a. (0,9171 Å).

Primul pas al calculului cuanto-mecanic constă în alegerea unei baze de orbitale atomice Φ_μ. Aceasta constă din setul minim $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ al atomului de fluor şi $1s$ al atomului de hidrogen.

Se ştie că orbitalele atomice sînt de obicei combinaţii ale armonicelor sferice şi una din funcţiile radiale: de tip hidrogenoid, funcţii Laguerre, funcţii Slater şi funcţii Gauss. În acest caz, se folosesc ca set de bază *funcţiile Slater*. Ele nu sînt normalizate şi nu au noduri. Pentru cazul studiat aceste funcţii de tip Slater (STO, Slater type atomic orbital) sînt:

$$\Phi_1=\Phi(F;1s)=\left(\frac{\xi_1^3}{\pi}\right)^{1/2}\exp(-\xi_1 r);\ \Phi_4=\Phi(F;2p_x)=\left(\frac{\xi_2^5}{\pi}\right)^{1/2} x\exp(-\xi_2 r)$$

$$\Phi_2=\Phi(\mathrm{F};2s)=\left(\frac{\xi_2^5}{\pi}\right)^{1/2} r\exp(-\xi_2 r);\quad \Phi_5=\Phi(\mathrm{F};2p_y)=\left(\frac{\xi_2^5}{\pi}\right)^{1/2} y\exp(-\xi_2 r)$$

$$\Phi_3=\Phi(\mathrm{F};2p_z)=\left(\frac{\xi_2^5}{\pi}\right)^{1/2} z\exp(-\xi_2 r);\quad \Phi_6=\Phi(\mathrm{H};1s)=\left(\frac{\xi_3^3}{\pi}\right)^{1/2} \exp(-\xi_3 r)$$

Valorile exponenţilor se aleg în acord cu regulile lui Slater: $\xi_1=8{,}7$, $\xi_2=2{,}6$, $\xi_3=1{,}0$. Combinaţiile liniare sînt:

$$j\sigma=a_{1j}(1s,\mathrm{F})+a_{2j}(1s,\mathrm{H})+a_{3j}(2s,\mathrm{F})+a_{4j}(2p_z,\mathrm{F})\quad j=1,2,\ldots,4$$

$$j\pi=\begin{cases} b_{1j}(2p_x,\mathrm{F}) \\ b_{1j}(2p_y,\mathrm{F}) \end{cases}\quad j=1,2$$

Folosind aceste funcţii, se pot calcula integralele de suprapunere pe baza cărora se poate scrie matricea 6×6 de suprapunere:

$$S=\begin{bmatrix} 1{,}000 & 0{,}2377 & 0 & 0 & 0 & 0{,}0548 \\ 0{,}2377 & 1{,}0000 & 0 & 0 & 0 & 0{,}4717 \\ 0 & 0 & 1{,}0000 & 0 & 0 & 0{,}2989 \\ 0 & 0 & 0 & 1{,}0000 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1{,}0000 & 0 \\ 0{,}0548 & 0{,}4717 & 0{,}2989 & 0 & 0 & 1{,}0000 \end{bmatrix}$$

Hamiltonianul miez $\hat{H}^c$ monoelectronic are forma:

$$\hat{H}^c=-\frac{1}{2}\nabla^2-\frac{9}{r_\mathrm{F}}-\frac{1}{r_\mathrm{H}}$$

unde r_F şi r_H sînt distanţele electronului la nucleele de fluor şi de hidrogen. Toate integralele de tip $\hat{H}_{\mu\nu}$ pot fi evaluate prin metode elementare, ceea ce permite scrierea matricei Hamiltonianului miez:

$$H_{\mu\nu}=\begin{bmatrix} -41{,}0320 & -9{,}4019 & -0{,}0162 & 0 & 0 & -2{,}1798 \\ -9{,}4019 & -11{,}1462 & -0{,}1775 & 0 & 0 & -4{,}3051 \\ -0{,}0162 & -0{,}1775 & -8{,}9692 & 0 & 0 & -2{,}2822 \\ 0 & 0 & 0 & -8{,}8548 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -8{,}8548 & 0 \\ -2{,}1798 & -4{,}3051 & -2{,}2822 & 0 & 0 & -5{,}2499 \end{bmatrix}$$

Trebuie notat că zerourile apar în matricele $S_{\mu\nu}$ şi $H_{\mu\nu}$ în poziţiile din afara diagonalei, între orbitale atomice de simetrie diferită. Cum se vede din relaţiile de mai sus, funcţiile Φ_1, Φ_2, Φ_3 şi Φ_6 au simetrie σ, adică sînt axial simetrice în timp ce Φ_4 şi Φ_5 sînt două componente de simetrie π. Ca o consecinţă a acestor proprietăţi de simetrie, matricele se separă în blocuri.

Cea mai dificilă parte constă în evaluarea integralelor biatomice $(\mu\nu/\lambda\sigma)$ de tipul:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma)=\iint\Phi_\mu(1)\Phi_\nu(1)\frac{1}{r_{12}}\Phi_\lambda(2)\Phi_\sigma(2)\,d\tau_1\,d\tau_2$$

Unele sînt egale cu zero din motive de simetrie și altele egale între ele. Folosind un program pe calculator, scris de C o r b a t o și S w i t e n d i c k [9], se pot obține aceste integrale în număr de 57. Ele sînt tabelate în lucrarea lui P o p l e și B e v e r i d g e [10].

Pasul următor constă în a decide asupra coeficienților inițiali LCAO pentru ca apoi să inițiem ciclul self-consistent. Calea cea mai simplă constă în a folosi vectorii proprii ai hamiltonianului-miez. Aceasta echivalează cu a neglija complet cîmpul altor electroni, ca o aproximație la nivelul zero. Valorile proprii se obțin rezolvînd determinantul $|A-\varepsilon I|=0$, unde matricea A este $H_{\mu\nu}$. Vectorii proprii sînt soluții ale sistemului $(A-\varepsilon I)\cdot X=0$. Pentru fiecare valoare proprie se obține un vector propriu. Mai sus X este un vector coloană și I este matricea unitate.

Valorile proprii și vectorii proprii ai lui $H_{\mu\nu}$ sînt dați în tabelul 2.2.

Tabelul 2.2

Valori proprii și vectori proprii ai $H_{\mu\nu}$ pentru acidul florhidric

ψ_i	1σ	2σ	3σ	1π	1π	4σ
ε_i / ψ_i	−41,037	−9,740	−8,938	−8,855	−8,855	−4,272
1	1,003	−0,014	−0,001	0	0	0,004
2	−0,227	1,051	0,407	0	0	−0,208
3	0,079	−0,335	0,953	0	0	−0,072
4	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	1,000	1,000	0
6	0,036	−0,434	−0,238	0	0	1,188

Orbitalele moleculare au fost numerotate în ordinea creșterii energiei în cadrul aceleiași simetrii. Pentru a obține configurația orbitalelor moleculare cei 10 electroni sînt plasați cîte doi pe cele cinci orbitale de energie mai joasă, obținîndu-se configurația electronică $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4$.

Fiindcă succesiunea nivelelor energetice, folosind hamiltonianul-miez, poate diferi de cea folosind matricea Fock completă, există un pericol oarecare să se atribuie electronii greșit anumitor orbitale moleculare. Deci trebuie să avem în vedere și alte configurații. Admițînd că cele patru orbitale din tabelul 2.2 sînt ocupate, se poate calcula în primă aproximație matricea densitate $P_{\mu\nu}$ de dimensiune 6×6 din:

$$P_{\mu\nu}=\sum_{i=1}^{5} C_{\nu i}\, C_{\mu i}$$

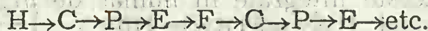
Din această matrice și din lista integralelor, este posibil să calculăm prima aproximație a energiei electronice din ecuația:

$$\varepsilon=\sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}+\frac{1}{2}\sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\sigma\lambda}\left[(\mu\nu\,|\,\lambda\sigma)-\frac{1}{2}(\mu\lambda\,|\,\nu\sigma)\right]$$

și prima aproximație a matricei hamiltonianului Fock $F_{\mu\nu}$ din ecuația:

$$F_{\mu\nu}=H_{\mu\nu}+\sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}\left[(\mu\nu|\lambda\sigma)-\frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma)\right]$$

A doua aproximație a coeficienților LCAO-SCF se obține din vectorii proprii ai matricei $F_{\mu\nu}$ și procesul ciclic continuă după schema:



$$H \rightarrow C \rightarrow P \rightarrow E \rightarrow F \rightarrow C \rightarrow P \rightarrow E \rightarrow \text{etc.}$$

Tabelul 2.3

Energii electronice totale

Iterație	Energie
1	$-103{,}93973$
2	$-104{,}66070$
3	$-104{,}67176$
4	$-104{,}67184$
5	$-104{,}67184$
6	$-104{,}67184$

Energiile totale electronice calculate în iterațiile succesive sînt date în tabelul 2.3 care arată faptul că convergența este rapidă.

Setul de orbitale moleculare și matricea densitate totală este dată în tabelele 2.4 și 2.5.

Se observă din tabelul 2.4 că orbitala moleculară 1σ este mai mult de caracter $1s$(F), iar orbitala moleculară 2σ este mai mult de caracter $2s$(F). Orbitala moleculară 3σ este predominant de caracter $2p_z$(F) și $1s$(H) și se poate spune că poate fi descrisă de orbitalele moleculare 2σ și 1π.

Calculele de orbitale moleculare par să fie într-un acord cantitativ cu imaginea simplă a lui Lewis în privința distribuției electronilor. Acest

Tabelul 2.4

Valori proprii ε și vectori proprii ai matricei Fock SCF pentru acid fluorhidric

ψ_i	1σ	2σ	3σ	1π	1π	4σ
ε_i / ψ_i	$-26{,}139$	$-1{,}476$	$-0{,}566$	$-0{,}465$	$-0{,}465$	$0{,}477$
1	0,9963	0,0163	0,0024	0	0	$-0{,}0046$
2	$-0{,}2435$	0,9322	0,0907	0	0	0,1606
3	0,0839	0,4715	0,6870	0	0	0,5761
4	0	0	0	1,000	0	0
5	0	0	0	0	1,000	0
6	0,0800	$-0{,}5599$	$-0{,}8065$	0	0	1,0502

Tabelul 2.5

Matricea densitate pentru acidul fluorhidric

	1	2	3	4	5	6
1	2,1178	$-0{,}5005$	0,0760	0	0	0,0093
2	$-0{,}5005$	2,1830	0,4787	0	0	$-0{,}2440$
3	0,0760	$-0{,}4787$	0,9603	0	0	0,8206
4	0	0	0	2,0000	0	0
5	0	0	0	0	2,0000	0
6	0,0093	$-0{,}2440$	0,8206	0	0	1,0502

calcul dă pentru energia de disociere $D_e=1{,}21$ eV la distanța experimentală de echilibru $R_e=1{,}733$ u.a (Experimental $D_e=6{,}06$ eV.)

Pentru acidul fluorhidric s-au mai făcut o serie de calcule [5] (R. K. Nesbet — 1962, E. Clementi — 1962, R. Moccia — 1962—64, A. Mukherji, M. Karplus — 1963, M. C. Harrison — 1964 etc.).

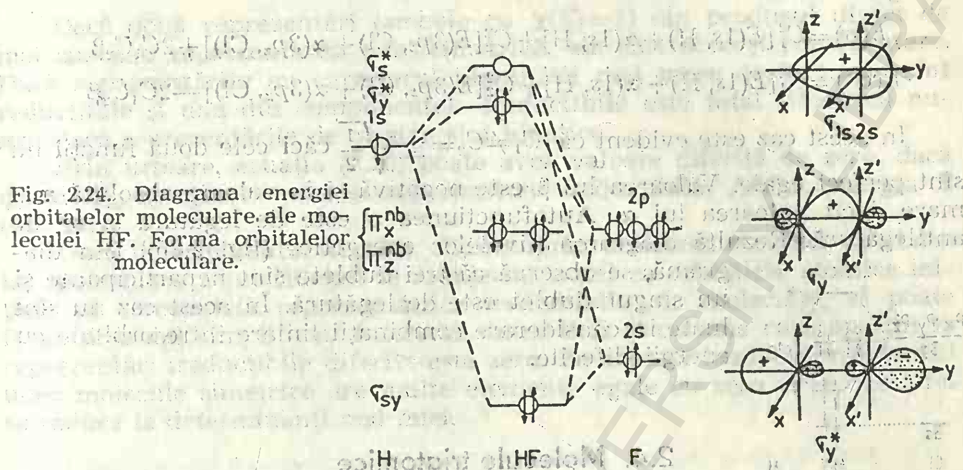


Fig. 2.24. Diagrama energiei orbitalelor moleculare ale moleculei HF. Forma orbitalelor moleculare.

O diagramă a energiei orbitalelor moleculare ale moleculei HF este prezentată în figura 2.24. Menționăm că această diagramă nu este în acord cu calculele de mai sus. În primul rînd neglijează orbitala moleculară 1σ considerată mult mai interioară, cum rezultă din valoarea relativă a energiei (—26,139). În al doilea rînd, succesiunea unor nivele nu este respectată. Totuși această diagramă sugerează că trei dublete de electroni aparțin practic fluorului.

2.3.4. Structura acidului clorhidric

În cazul acidului clorhidric se iau în considerare orbitalele $1s$ ale hidrogenului și $1s$, $2s$, $2p$, $3s$ și $3p$ ale clorului. Funcția de undă moleculară trebuie să cuprindă orbitala atomică a hidrogenului $1s$ combinată cu o orbitală o clorului care să aibă simetrie A_1 $(C_{\infty h})$ care ar putea fi $1s$, $2s$, $3s$, $2p_z$ sau $3p_z$. O combinație liniară între $(1s)_H$ și $(1s)_{Cl}$ se elimină deoarece energia orbitalei $(1s)_{Cl}$ este mult mai mică decît $(1s)_H$. O eventuală orbitală moleculară de acest tip va fi localizată mai ales pe clor și nu va fi o veritabilă orbitală moleculară. Pentru același motiv nu se aleg combinații liniare între $(1s)_H$ și $(2s)_{Cl}$ sau $(2p_z)_{Cl}$ sau $(3s)_{Cl}$. Rămîne o singură posibilitate:

$$\psi_{mol}=C_1\psi_{1s,\,H}+C_2\psi_{3p_z,\,Cl}$$

Ecuația seculară va fi în acest caz:

$$\begin{vmatrix} E(2p_z, \mathrm{Cl})+\alpha(3p_z, \mathrm{Cl})-E & \beta(1s, \mathrm{H}; 3p_z, \mathrm{Cl}) \\ \beta(1s, \mathrm{H}; 3p_z, \mathrm{Cl}) & E(1s, \mathrm{H})+\alpha(1s, \mathrm{H})-E \end{vmatrix}=0.$$

Rezolvarea acesteia permite găsirea coeficienţilor combinaţiilor liniare:

$$\sigma = C_1\psi(1s, H) + C_2\psi(3p_z, Cl)$$

$$\sigma^* = C_2\psi(1s, H) - C_1\psi(3p_z, Cl)$$

Energiile vor fi:

$$E(\sigma) = C_1^2[E(1s, H) + \alpha(1s, H] + C_2^2[E(3p_z, Cl) + \alpha(3p_z, Cl)] + 2C_1C_2\beta$$

$$E(\sigma^*) = C_1^2[E(1s, H) + \alpha(1s, H] + C_2^2[E(3p_z, Cl) + \alpha(3p_z, Cl)] - 2C_1C_2\beta$$

În acest caz este evident că $C_1 \neq C_2 = \pm\sqrt{\frac{1}{2}}$ căci cele două funcţii nu sînt perfect egale. Valoarea lui β este negativă şi în valoare absolută mai mare decît valoarea lui α. Autofuncţiunea σ este de legătură şi σ^* de antilegătură. Rezultă diagrama nivelelor energetice (fig. 2.25). Din diagramă, se observă că trei dublete sînt neparticipante şi un singur dublet este de legătură. În acest caz nu sînt luate în considerare combinaţii liniare între orbitale cu energii diferite.

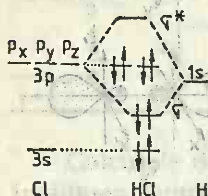


Fig. 2.25. Diagrama nivelelor energetice pentru HCl în formă simplificată.

2.4. Molecule triatomice

Tratarea structurii electronice a moleculelor cu ajutorul teoriei orbitalelor moleculare presupune cunoaşterea geometriei acestora. Numai în cazuri rare din consideraţii calitative de orbitale moleculare se poate prevedea geometria unei molecule.

Utilizarea conceptelor de simetrie se observă mai ales cînd este cazul să se rezolve o integrală de tipul:

$$E = \int \phi_A \widehat{H} \phi_B d\tau \tag{2.10}$$

Aşa cum orice relaţie din fizică trebuie să satisfacă un criteriu de dimensiuni sau de unităţi, analog acestea trebuie să satisfacă criteriul simetriei, adică rezultatul aplicării unui operator de simetrie Γ tuturor componentelor din membrul al doilea trebuie să dea acelaşi rezultat ca şi aplicarea lui Γ membrului întîi:

$$\Gamma(E) = \int \Gamma\phi_A \Gamma H \Gamma\phi_B d\tau$$

Dacă E este un scalar, atunci el trebuie să nu-şi schimbe mărimea şi semnul sub acţiunea oricărui operator de simetrie. Altfel spus, caracterul oricărui operator asupra energiei E trebuie să fie 1, pentru orice operaţie. Caracterul 1 pentru orice operaţie aparţine reprezentării „total simetrice". Această reprezentare există în toate grupurile punctuale (ex. A_1 în C_{2v}, A_{1g} în O_h etc.).

Dacă ψ este o funcţie proprie a lui $\widehat{H}$ atunci $\widehat{H}\psi = E\psi$, şi de asemenea:

$$\Gamma(H)\Gamma(\psi) = \Gamma(E)\Gamma(\psi)$$

În consecință, $\Gamma(H)$ trebuie să fie ca și $\Gamma(E)$, total simetric. Deci, caracterele produsului direct $\Gamma(\phi_A)\Gamma(\phi_B)$ se multiplică cu caracterele $\Gamma(H)$ care sînt întotdeauna 1 și relația de mai sus se reduce la:

$$\Gamma(\text{total simetric}) = \Gamma(\phi_A)\Gamma(\phi_B)$$

Dacă două reprezentări (ambele cu $\chi(E)=1$) din produsul direct de mai sus dau reprezentarea total simetrică, ele sînt aceeași reprezentare. Dacă reprezentările au caracterul identității mai mare decît 1, ele sînt reductibile și una din componentele ireductibile este total simetrică numai dacă reprezentările de origine sînt identice.

Prin urmare, ecuația (2.10) poate avea valoare diferită de zero, dacă ϕ_A și ϕ_B aparțin la aceeași reprezentare ireductibilă. Altfel, energia E este zero.

Dacă determinantul secular obținut prin aplicarea metodei orbitalelor moleculare a lui Hückel se aranjează astfel ca orbitalele atomice inițiale să corespundă reprezentărilor ireductibile ale moleculei, el poate fi considerabil simplificat. Interacția între linii și coloane care aparțin la reprezentări ireductibile diferite este zero. Pe această bază, determinantul unor molecule simetrice are multe elemente egale cu zero și în acest fel se reduce la determinanți mai mici.

2.4.1. Structura moleculei de apă

Apa are în stare fundamentală o structură unghiulară. Unghiul H—O—H este de 104,5°. Structura liniară este contrazisă de momentul de dipol electric permanent ($\mu=1{,}85\cdot10^{-18}$ u.e.s. G.G.S. Unghiul experimental (fig. 2.26) observat în molecula de apă este adesea explicat prin unghiul de 90° dintre orbitalele de legătură ale oxigenului, $2p_x$ și $2p_y$, care se resping puțin datorită caracterului parțial ionic al legăturii. Da-

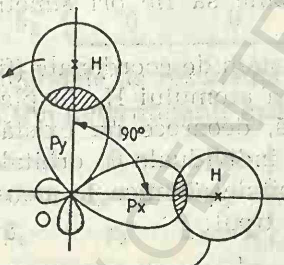


Fig. 2.26. Structura moleculei H_2O.

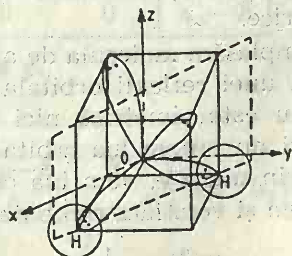


Fig. 2.27. Modelul tetraedric al H_2O.

torită acestui caracter, cei doi protoni care se formează se resping și lărgesc unghiul la 104,5°. În această imagine se neglijează prezența în moleculă a două dublete neparticipante ale oxigenului $(2s)^2(2p_z)^2$. Ținînd seamă că în jurul oxigenului din molecula de apă există patru dublete, aranjamentul cel mai logic ar fi sub formă de tetraedru regulat (fig. 2.27), în care două vîrfuri ar fi ocupate de doi atomi de hidrogen și două de

dubletele neparticipante. Unghiul prevăzut de acest model ar trebui să fie 109°28′. Trebuie însă să ținem seama de faptul că perechile neparticipante se resping puternic, ceea ce determină micșorarea unghiului H—O—H. În consecință hibridizarea sp^3 în apă nu este simetrică.

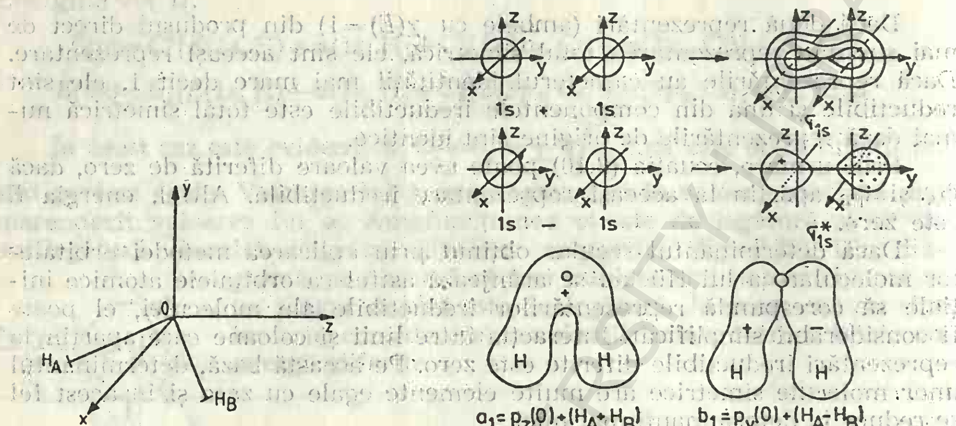


Fig. 2.28. Molecula de apă în sistem de coordonate carteziene.

Fig. 2.29. Forma unor orbitale moleculare ale apei.

Molecula de apă aparține grupului punctual C_{2v}. Toate proprietățile staționare ale moleculei trebuie să rămînă neschimbate la orice operație de simetrie a grupului. Orbitalele care descriu mișcarea electronilor în molecula de apă trebuie să se comporte sub acțiunea operațiilor de simetrie ca una din reprezentările grupului C_{2v}. Reprezentările grupului C_{2v} sînt de două tipuri, fie simetrice fie antisimetrice.

În consecință, orbitalele din bază trebuie să fie ori simetrice, ori antisimetrice.

Să amplasăm molecula de apă într-un sistem de coordonate (fig. 2.28). Supunînd unei reflexii orbitala atomică 1*s* a atomului H_A în planul *xoz* aceasta nu este simetrică nici antisimetrică, deoarece nu există un H_A opus. Deci nu putem lua orbitalele atomice individuale ca orbitale moleculare. Prin urmare, vom lua cele două orbitale atomice 1*s* ale atomilor de hidrogen și vom face combinații liniare de tipul:

$$\Psi_1^{(H)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(H_A + H_B) \text{ și } \Psi_2^{(H)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(H_A - H_B)$$

Cele două combinații liniare au forma prezentată în figura 2.29. Ambele orbitale ψ_1 și ψ_2 posedă simetria moleculei. Orbitala obținută prin adiție aparține reprezentării ireductibile a_1 a grupului C_{2v} pe cînd cea obținută prin scădere aparține reprezentării b_1.

Atomul de oxigen are în setul de bază al orbitalelor pe $2s$, $2p_x$, $2p_y$ și $2p_z$. Aceștia aparțin speciilor a_1, b_1, b_2 și a_1 respectiv. În consecință vom lua în considerare interacțiile orbitalei hidrogenului de simetrie a_1,

cu orbitalele s și p_z ale oxigenului și respectiv b_1 cu p_x. Orbitala atomică p_y nu participă la legătură. Rezultă următoarele orbitale moleculare:

$$\psi_1(a_1)=a_{11}[1s(H_A)+1s(H_B)]+a_{21}2s(0)+a_{31}2p_z(0),$$

$$\psi_2(b_1)=a_{12}[1s(H_A)-1s(H_B)]+a_{22}2p_x(0,$$

$$\psi_3(b_2)=a_{13}2p_y(0),$$

$$\psi_4(a_1)=a_{14}2s(0)+a_{24}2p_z(0),$$

$$\psi_5(b_1^*)=a_{15}[1s(H_A)-1s(H_B)]-a_{25}2p_x(0),$$

$$\psi_6(a_1^*)=a_{16}[1s(H_A)+1s(H_B)]-a_{26}2s(0)+a_{36}2p_z(0).$$

Determinații care trebuie rezolvați vor fi astfel considerabil reduși de la un determinant 6×6 la unul 3×3 și unul 2×2, iar al treilea fiind 1×1. Determinantul complet se observă mai jos. Reducerea în componente mai mici este indicată cu linii continue, unde α_s este integrala Coulomb pentru orbitala $2s$ a oxigenului, α_p este integrala Coulomb pentru orbitala $2p$ a oxigenului și α_H este integrala Coulomb pentru orbitalele $1s$ ale hidrogenului, presupunînd că nu există interacții între $H_{(A)}$ și $H_{(B)}$.

$$\begin{array}{cc|ccc|cc|c|l}
 & & \multicolumn{3}{c|}{a_1} & \multicolumn{2}{c|}{b_1} & b_2 & \\
 & & s(0) & p_z(0) & \psi_1(H) & p_x(0) & \psi_2(H) & p_y(0) & \\
\hline
 & & \alpha_s-E & 0 & \beta_1 & 0 & 0 & 0 & \\
a_1 & & 0 & \alpha_p-E & \beta_2 & 0 & 0 & 0 & \\
 & & \beta_1 & \beta_2 & \alpha_H-E & 0 & 0 & 0 & \\
\hline
b_1 & & 0 & 0 & 0 & \alpha_p-E & \beta_3 & 0 & =0 \\
 & & 0 & 0 & 0 & \beta_3 & \alpha_H-E & 0 & \\
\hline
b_2 & & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_p-E & \\
\end{array}$$

Integralele de rezonanță sînt β_1, β_2 și β_3.

Cei trei determinanți mai mici sînt:

$$a_1\begin{vmatrix}\alpha_s-E & 0 & \beta_1\\ 0 & \alpha_p-E & \beta_2\\ \beta_1 & \beta_2 & \alpha_H-E\end{vmatrix}=0\qquad b_1\begin{vmatrix}\alpha_p-E & \beta_3\\ \beta_3 & \alpha_H-E\end{vmatrix}=0\qquad b_2\,|\alpha_p-E|=0$$

Presupunînd că orbitala $2s$ a oxigenului este strîns legată de nucleu, primul determinant se reduce și mai mult.

Cei opt electroni de valență ai moleculei de apă se găsesc în orbitala de legătură $1\sigma(a_1)$, în orbitala $2\sigma(b_1)$, perechea neparticipantă în $3\sigma(a_1)$ și ultima pereche neparticipantă în orbitala $4\sigma_{n,b}(b_2)$. Se observă că una din perechile neparticipante este concentrată într-o orbitală p_z ce face parte dintr-o orbitală hibridă sp, cealaltă pereche în orbitala p_x. Neechivalența celor două perechi neparticipante rezultă din potențialul de ionizare și din alte date spectroscopice. Cînd însă aceste perechi neparti-

cipante sînt solicitate să formeze legături de hidrogen, ele devin echivalente și împreună cu celelalte două legături localizate O—H descriu un tetraedru ușor deformat.

Starea fundamentală a moleculei este $^1A_1(2a_1)^2(1b_1)^2(3a_1)^2(1b_2)^2$. Pe baza celor de mai sus se poate reprezenta diagrama energetică a orbitalelor moleculare pentru molecula de apă (fig. 2.30). Un calcul îngrijit pentru molecula de apă a fost făcut de E l l i s o n și S h u l l [11], folosind o bază ortogonalizată de orbitale atomice de tip Slater (STO). Pentru $R=1{,}810$ u.a și un unghi de 105° s-a calculat energia $\varepsilon=-75{,}799$ u.a. (Exp.$=-76{,}465$ u.a). S-a mai calculat potențialul de ionizare $E=11{,}8$ eV (Exp.$=12{,}6$ eV) și momentul de dipol $\mu=1{,}59$ D (Exp.$=1{,}85$ D).

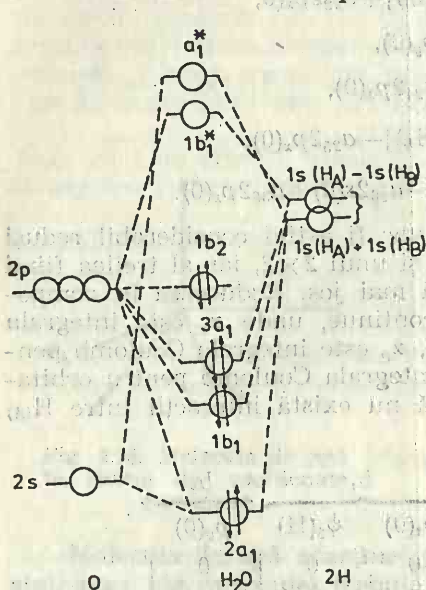


Fig. 2.30. Diagrama energetică a orbitalelor moleculare ai H_2O.

Metoda orbitalelor moleculare utilizată mai sus pentru a descrie structura moleculei de apă arată că legăturile între hidrogen și oxigen sînt complet delocalizate. În acest procedeu se formează un set de orbitale moleculare cît mai generale.

Într-o descriere localizată, fiecare legătură O—H se consideră complet independentă una de alta.

Este interesant de știut cum variază energia unei molecule dacă variază un anumit parametru al ei, de exemplu unghiul de legătură sau lungimea legăturii.

Dacă în cazul apei se fac presupuneri asupra modului în care depind integralele de rezonanță β_1, β_2, β_3 de unghiul H—O—H (2θ), atunci va fi posibil să deducem cum variază energia moleculei cu unghiul θ.

Să presupunem că atomul de hidrogen $H_{(A)}$ se găsește fie pe axa x, fie pe axa z, la aceeași distanță de atomul de oxigen ca în apă. Să luăm integrala de rezonanță:

$$\beta=\int(H_{(A)}\widehat{H}p_x \text{ (sau } p_z)d\tau$$

Cînd $H_{(A)}$ se mișcă de pe oricare din axe cu un unghi θ, de exemplu cu unghiul θ de axa z, să presupunem că integrala de rezonanță variază ca și $\cos\theta$. Atunci

$$\beta_2=\int\psi_1\widehat{H}p_z d\tau=\frac{1}{\sqrt{2}}\int(H_{(A)}+\widehat{H}_{(B)})Hp_z d\tau=$$

$$=\frac{2}{\sqrt{2}}\beta\cos\theta=\beta\sqrt{2}\cos\theta.$$

Similar, $\beta_3=\frac{2}{\sqrt{2}}\ \beta \sin\theta=\sqrt{2}\sin\theta$. Dacă presupunem că $\alpha_H=\alpha_p=\alpha$ și scriem $(\alpha-E)/\beta=x$, atunci determinantul b_1 devine:

$$\begin{vmatrix} x & \sqrt{2}\sin\theta \\ \sqrt{2}\sin\theta & x \end{vmatrix}=0, \text{ de unde } x=\pm\sqrt{2}\sin\theta.$$

Asemănător pentru determinantul a_1 se poate scrie:

$$\begin{vmatrix} x+\varepsilon & 0 & 1 \\ 0 & x & \sqrt{2}\cos\theta \\ 1 & \sqrt{2}\cos\theta & x \end{vmatrix}=0.$$

Aici s-a presupus că $\beta_1=\beta_3$ și α_s s-a considerat egal cu $\alpha_p+\varepsilon\beta_1$. Dacă $\varepsilon=0$, rădăcinile sînt $x=0$, și $x=\pm\sqrt{1+2\cos^2\theta}$. Energiile orbitalelor moleculare ca o funcție de θ, cu toate aceste presupuneri, sînt date în figura 2.31. Se poate vedea că suma energiei orbitalelor de legătură are valoarea cea mai negativă (adică cea mai de legătură) cînd $\theta=60°$ (adică unghiul de legătură 120°), însă se poate totuși observa că energia totală ε_t variază puțin între $\theta=45°$ și $\theta=90°$, sugerînd că factori mici pot cauza schimburi substanțiale ale unghiului.

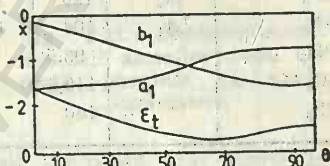


Fig. 2.31. Variația energiei orbitalelor a_1 și b_1 ale apei cu unghiul θ.

Pentru apă, probabil presupunerea cea mai greșită, de mai sus, este $\varepsilon=0$. Diferența între α_s și α_p pentru oxigen este circa 15 eV, așa încît ε poate fi circa 2. În acest caz particular unghiul cel mai stabil este $\theta\sim 50°$.

În general, pe măsură ce ε crește, orbitala s joacă un rol cu atît mai puțin important în legătură. Cînd acest fapt este real, determinantul a_1 poate fi simplificat prin omiterea cu desăvîrșire, a orbitalei s și condiția pentru cea mai stabilă legătură se obține pentru $\theta=45°$ și unghiul de legătură 90°.

În cazul în care sistemul molecular are o înaltă simetrie inițială, trebuie luată în considerare schimbarea scheletului molecular la un grup mai puțin simetric, cum se va vedea în exemplul următor.

Din calculele de orbitale moleculare se pot prevedea: unghiul de legătură, momentul de dipol, constanta de forță, distanța interatomică, potențialul de ionizare și alte caracteristici ale moleculelor. Unele dintre aceste mărimi comparate cu datele experimentale, pentru o serie de molecule anorganice, sînt prezentate în tabelul 2.6.

Spectrele moleculei de apă. Microundele și radiațiile din infraroșu avînd energia mică, excită rotațiile și vibrațiile unei molecule. Lumina din vizibil și ultraviolet (100—800 nm) poate produce excitații de circa

12,5—1,5 eV pe moleculă, provocînd tranziţii electronice. Excitarea electronilor σ—σ* cere o mai mare energie, de circa 10—12 eV pentru legături ca C—C, C—H, N—H, O—H etc.

Dacă molecula posedă dublete neparticipante, excitarea din aceste orbitale ($n \rightarrow \sigma^*$) cere o energie de circa 6—8 eV. În molecule organice

Tabelul 2.6

Caracteristici ale unor molecule

Molecula	Stare	Unghiul		Moment de dipol		Const. de forţă		Distanţa interatomică Å
		Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	
BeH_2	$^1\Sigma_g^+$	180	—	0	—	0,07	—	1,343
OH_2	$^1A_1$	107,1	104,45	2,08	1,8	0,95	0,69	0,960
NO_2	$^2A_1$	137,7	132	0,75	±0,4	0,66	0,40	1,2
NH_3	$^1A_1$	106,7	106,6	2,08	1,47	0,95	0,6	1,02
BF_3	$^1A_1'$	120	120	0		0,91	0,87	1,3
NF_3	$^1A_1$	104	102,5	0,05	±0,23	1,33	0,76	1,37
PH_3		93,5		0,55		0,20		1,42
SO_2		119,5		1,59		0,81		1,43
PF_3		100		1,025		1,04		1,53

energiile legăturilor π şi π* nu sînt prea îndepărtate şi tranziţiile $\pi \rightarrow \pi^*$ au loc cu o energie de circa 5—6 eV. Uneori tranziţii $n \rightarrow \pi^*$ au loc cu o energie mai mică.

Probabilitatea de tranziţie B de la ψ_f la ψ_{ex}, unde ψ_f este funcţia de undă a stării fundamentale şi ψ_{ex} a celei excitate este:

$$B = \int \psi_f \hat{P} \psi_{ex}$$

unde $\hat{P}$ este operatorul care iniţiază tranziţia. Această relaţie trebuie să fie echilibrată de condiţiile de simetrie:

$$\Gamma(B) = \Gamma(\psi_f)\Gamma(P)\Gamma(\psi_{ex}) \quad (2.11)$$

Deoarece B este un scalar, o probabilitate $\Gamma(B)$ trebuie să fie total simetrică. Deoarece considerăm numai tranziţiile produse de un vector electric al radiaţiei, atunci $\Gamma(P)$ este acelaşi ca şi reprezentarea vectorului electric, adică acelaşi ca şi x, y, z (care sînt aceleaşi cu p_x, p_y şi p_z. Cînd produsul de mai sus (2.11) nu este total simetric, tranziţia este interzisă. În caz contrar este permisă.

Notăm că orbitalele moleculare dublu ocupate sau total neocupate şi nedegenerate dau reprezentări total simetrice. Reprezentarea unei configuraţii moleculare este produsul reprezentărilor pentru fiecare atom. Pentru molecula de apă se observă din diagrama nivelelor energetice a orbitalelor moleculare (fig. 2.32) care sînt tranziţiile posibile.

Tranziţia la cea mai mare lungime de undă se face din orbitala de nelegătură b_2 la o orbitală de antilegătură b_1 sau a_1 sau chiar la o orbitală 3s a atomului de oxigen (tranziţie Rydberg). În acest caz $\Gamma(\psi_{ex})$ este:

$$b_2 b_1 = a_2 \quad \text{sau} \quad b_2 a_1 = b_2$$

Prima este interzisă şi a doua permisă fiindcă $\Gamma(P)=a_1$, b_1 sau b_2. O puternică tranziţie se observă la apă la un maxim de circa 172 nm în vid-

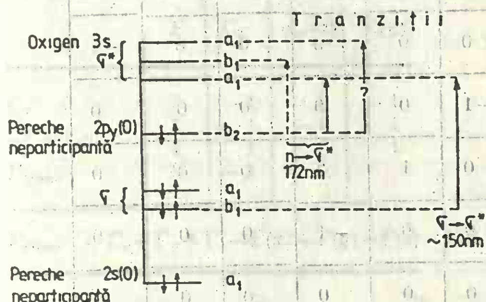


Fig. 2.32. Tranziţii în diagrama nivelelor energetice ale H_2O.

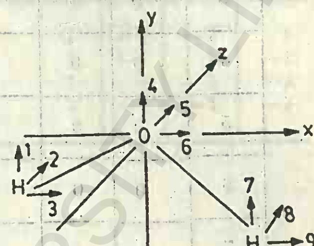


Fig. 2.33. Descompunerea mişcării atomilor după direcţii paralele cu axele carteziene.

ultraviolet. Aceasta este o tranziţie cu lungime de undă mai mare decît pentru o tranziţie $\sigma \to \sigma^*$, de aceea se interpretează ca fiind o tranziţie de la o orbitală de nelegătură la alta de antilegătură: $n \to \sigma^*$. A doua absorbţie în vid — ultraviolet la o lungime de undă mai scurtă de 150 nm este probabil o tranziţie $\sigma \to \sigma^*$.

Vibraţiile din moleculă se pot studia admiţînd că fiecare atom din moleculă este caracterizat în mişcarea sa prin trei coordonate. Proprietăţile de simetrie ale acestor coordonate, care se transformă ca şi orbitala p corespunzătoare, se concretizează prin reprezentarea mişcării celor $3N$ vectori (pentru o moleculă cu N atomi). Din această reprezentare se scade mişcarea de translaţie şi rotaţie caracterizată de şase coordonate. Deci rămîn $3N-6$ coordonate care descriu mişcarea de vibraţie. Dacă molecula are simetria C_∞ rotaţiile în jurul axei x şi y sînt echivalente şi orice rotaţie se poate descrie folosind două coordonate. Rămîn pentru vibraţii $3N-5$ coordonate. Reprezentarea respectivă se reduce după reprezentările ireductibile. Determinarea modurilor normale de vibraţie este puţin complexă, dar se pot sugera aspectele generale ale mişcării atomilor unei molecule.

Mişcarea atomilor moleculei de apă se poate descrie folosind nouă coordonate. În figura 2.33 mişcarea unui atom este descompusă prin trei săgeţi după direcţii paralele cu axele carteziene. Aceste săgeţi pot fi supuse operaţiilor de simetrie ale grupului C_{2v} ca şi cînd ar fi orbitale ato-

mice. Matricea identității este evidentă. Pentru operațiile C_2, σ_v' (yz) și $\sigma_v(xz)$, matricele atomilor după direcții paralele cu axele carteziene sînt:

$\widehat{C}_2$ (1) $\widehat{C}_2$ (2) . . . . .

C_2									
1	0	0	0	0	0	0	−1	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	1	0
3	0	0	0	0	0	0	0	0	−1
4	0	0	0	−1	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	1	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	−1	0	0	0
7	−1	0	0	0	0	0	0	0	0
8	0	1	0	0	0	0	0	0	0
9	0	0	−1	0	0	0	0	0	0

$\chi(C_2) = -1$

σ_v' (yz)

0	0	0	0	0	0	1	0	0
0	0	0	0	0	0	0	1	0
0	0	0	0	0	0	0	0	−1
0	0	0	1	0	0	0	0	0
0	0	0	0	1	0	0	0	0
0	0	0	0	0	−1	0	0	0
1	0	0	0	0	0	0	0	0
0	1	0	0	0	0	0	0	0
0	0	−1	0	0	0	0	0	0

$\chi(\sigma_v') = 1$

σ_v (xz)

−1	0	0	0	0	0	0	0	0
0	1	0	0	0	0	0	0	0
0	0	1	0	0	0	0	0	0
0	0	0	−1	0	0	0	0	0
0	0	0	0	1	0	0	0	0
0	0	0	0	0	1	0	0	0
0	0	0	0	0	0	−1	0	0
0	0	0	0	0	0	0	1	0
0	0	0	0	0	0	0	0	1

$\chi(\sigma_v) = 3$

Reprezentarea pentru cele nouă coordonate este deci: $E(\chi=9)$, σ'_v $(\chi=1)$, $\sigma_v(\chi=3)$, și $C_2(\chi=-1)$. Aceasta include translațiile și rotațiile.

Tabelul 2.7

Transformarea axelor după operațiile grupului C_{2v}

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
Γ_x	1	−1	1	−1
Γ_y	1	−1	−1	1
Γ_z	1	1	1	1
Γ_{trans}	3	−1	1	

$$\Gamma_{trans}=\Gamma_x+\Gamma_y+\Gamma_z\rightarrow\Gamma(x)+\Gamma(y)+\Gamma(z)$$

Tabelul 2.8

Caracterele rotațiilor

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
R_x	1	−1	−1	1
R_y	1	−1	1	−1
R_z	1	1	−1	−1
Γ_{rot}	3	−1	−1	−1

Translațiile în spațiu se pot descompune în translații în lungul axei x, y și z, care se transformă conform tabelului 2.7.

Caracterele pentru rotații se găsesc descompunînd rotația în trei componente după cele trei axe. Dacă direcția rotației rămîne aceeași aceasta se notează în tabelul 2.8 cu 1, iar dacă sensul ei se schimbă aceasta se notează cu −1.

Reprezentarea pentru trei vibrații normale ale apei se poate obține prin diferență:

$$\Gamma(3N)-\Gamma_{rot}-\Gamma_{trans}=\Gamma_{3\ vibr,\ normale}$$

Caracterele reprezentării celor trei vibrații normale sînt $\chi(E)=3$, $\chi(C_2)=1$, $\chi(\sigma_v(xz))=3$ și $\chi\sigma'_v$ $(yx)=1$. Reducerea acestui sistem de caractere după caracterele reprezentărilor ireductibile ale grupului C_{2v} duce la formula:

$$\Gamma_{vib}=2A_1+B_1.$$

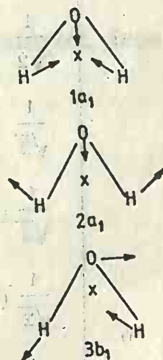


Fig. 2.34. Modurile normale de vibrație ale H_2O.

Vibrațiile moleculei de apă de aceste simetrii se observă în figura 2.34. În fiecare diagramă, toate săgețile sînt părți ale unei singure vibrații. Relația între figura 2.33 și figura 2.34 este analoagă cu aceea între orbitalele atomice și cele moleculare. Săgețile sînt în fază dar ele reprezintă numai jumătate din mișcare. Mișcarea în sens invers s-a omis. Lungimea săgeților vrea să reprezinte deplasarea atomilor. Acestea sînt vibrații care nu trebuie să deplaseze centrul de masă (x) al moleculei. Oxigenul fiind de 16 ori mai greu decît hidrogenul, deplasarea sa din poziția de echilibru va fi foarte mică. Deci centrul de masă va fi foarte aproape de oxigen, astfel încît vibrațiile (1 și 3) sînt aproape dirijate în lungul legăturilor O—H.

Celălalt mod de vibrație (2) este o legănare simetrică a legăturilor O—H.

2.4.2. Structura moleculei de dioxid de carbon

Dioxidul de carbon are o structură liniară, cum rezultă din spectrul de absorbție în infraroșu și din măsurători de difracție de electroni. Amplasînd molecula în sistemul de coordonate din figura 2.35, se observă că aceasta are un centru de simetrie.

Tabelul 2.9

Proprietățile de simetrie ale orbitalelor carbonului și oxigenilor din stratul de valență

Atom	Orbitale	Simetrie
C	$2s$	σ_g^+
	$2p_z$	σ_u^+
	$2p_x$, $2p_y$	π_u
O	$\frac{1}{\sqrt{2}}(2s_1+2s_2)$	σ_g^+
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{z_1}-2p_{z_2})$	
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(2s_1-2s_2)$	σ_u^+
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{z_1}+2p_{z_2})$	
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{x_1}+2p_{x_2})$	π_u
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{y_1}+2p_{y_2})$	
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{x_1}-2p_{x_2})$	π_g
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{y_1}-2p_{y_2})$	

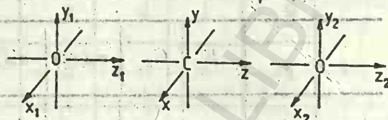


Fig. 2.35. Amplasarea moleculei CO_2 în sistemul de coordonate.

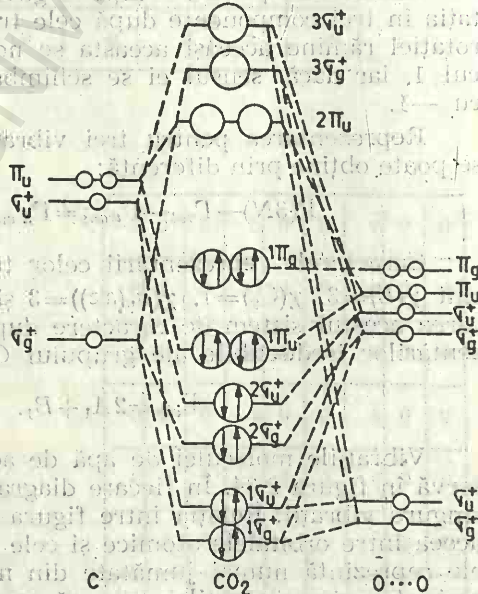


Fig. 2.36. Diagrama nivelelor energetice pentru molecula CO_2.

Molecula aparține grupului punctual $D_{\infty h}$. Elementele de simetrie sînt E, C_φ, C_2, σ_v, i, $S(\varphi)$ și C'_2.

Dioxidul de carbon posedă 16 electroni de valență, cîte șase de fiecare atom de oxigen și 4 electroni ai atomului de carbon. Orbitalele celor

doi atomi de oxigen se combină liniar înaintea formării orbitalelor moleculare. Modul în care se comportă orbitalele carbonului și combinațiile liniare ale orbitalelor oxigenilor, adică proprietățile de simetrie sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului $D_{\infty h}$ se observă în tabelul 2.9.

Prin combinarea orbitalelor atomice ale oxigenului cu cele ale carbonului de aceeași simetrie se obțin orbitalele moleculare ale dioxidului de carbon. Pentru orbitala moleculară $\psi(\pi_u)$ se obține:

$$\psi(\pi_u)=\alpha\psi_c(\pi_u)+\beta\psi_{(0\,...\,0)}(\pi_u)$$

Coeficienții α și β au același semn pentru orbitala de legătură și semne diferite pentru orbitala de antilegătură. În mod asemănător se obțin celelalte combinații liniare.

Ținînd seama de datele de mai sus se poate realiza diagrama calitativă a nivelelor energetice ale moleculei CO_2 (fig. 2.36).

Electronii de valență ocupă orbitalele moleculare cu energia cea mai joasă, rezultînd configurația $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4$. Configurația de strat complet pentru starea fundamentală se transformă ca $^1\Sigma_g^+$.

Primele stări excitate se obțin prin promovarea unui electron dintr-o orbitală $1\pi_g$ într-o orbitală $2\pi_u$. Configurația $(\pi_g)^3(\pi_u)^1$ dă naștere la stări pentru care $S=0$ și $S=1$.

În cele ce urmează ne vom concentra asupra stărilor de singlet, deoarece numai tranzițiile singlet-singlet sînt permise de spin.

Combinațiile liniare care se transformă ca π_u și π_g sînt:

	Notație
$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_{x_1}+p_{x_2})\approx(x_1+x_2);$	π_u^a
$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_{y_1}+p_{y_2})\approx(y_1+y_2);$	π_b^n
$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_{x_1}-p_{x_2})\approx(x_1-x_2);$	π_g^a
$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_{y_1}-p_{y_2})\approx(y_1-y_2);$	π_g^b

Funcțiile de undă pentru stările excitate se obțin din produsele posibile $(\pi_g)^3(\pi_u)^1$. Deoarece distribuția unui gol este aceeași ca distribuția unui electron în orbitalele π_g (ambii pot fi distribuiți fie în π_g^a, fie în π_g^b), se observă că distribuția posibilă a patru electroni în configurația $(\pi_g)^3(\pi_u)^1$ este egală cu distribuția $(\pi_g)^1(\pi_u)^1$. O astfel de distribuție furnizează patru funcții de undă:

$$\psi_1=(\pi_g^a)\ (\pi_u^a)=(x_1-x_2)(x_1+x_2)=x_1^2-x_2^2$$

$$\psi_2=(\pi_g^a)\ (\pi_u^b)=(x_1-x_2)(y_1+y_2)=x_1y_1+x_1y_2-x_2y_1-x_2y_2$$

$$\psi_3=(\pi_g^b)\ (\pi_u^a)=(y_1-y_2)(x_1+x_2)=x_1y_1-x_1y_2+x_2y_1-x_2y_2$$

$$\psi_4=(\pi_g^b)\ (\pi_u^b)=(y_1-y_2)(y_1+y_2)=y_1^2-y_2^2$$

Aceste funcții de undă sau combinații liniare ale lor reprezintă cele mai joase stări excitate ale moleculei. Ele pot fi folosite fie ca singlet de spin, fie ca triplet de spin, deoarece orbitalele respective sînt diferite.

Să analizăm cum se comportă cele patru funcții sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului $D_{\infty h}$. Aceste funcții sînt impare deci își schimbă semnul în centrul de inversie. Aceasta este consecința faptului că produsul unei funcții pare cu una impară este impar.

Caracterul operației E este patru. Caracterul reflexiei în planul yx este zero, cum rezultă din relația:

$$\hat{\sigma}_v \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}$$

Deci la combinarea funcțiilor ψ_1, ψ_2, ψ_3 și ψ_4 pentru a obține o matrice de transformare diagonală trebuie să combinăm pe ψ_1 cu ψ_4 sau pe ψ_2 cu ψ_3. În acest sens se obțin combinațiile liniare:

$$\psi_5 = \frac{1}{2}(\psi_1 + \psi_4) = \frac{1}{2}(x_1^2 + y_1^2) - \frac{1}{2}(x_2^2 + y_2^2)$$

$$\psi_6 = \frac{1}{2}(\psi_1 - \psi_4) = \frac{1}{2}(x_1^2 - y_1^2) - \frac{1}{2}(x_2^2 - y_2^2)$$

$$\psi_7 = \frac{1}{2}(\psi_2 + \psi_3) = x_1 y_1 - x_2 y_2$$

$$\psi_8 = \frac{1}{2}(\psi_2 - \psi_3) = x_1 y_2 - x_2 y_1$$

Ținînd seama de matricea rotației sistemului de coordonate 1 și 2 în jurul axei de legătură O—C—O care transformă coordonatele conform relației:

$$\hat{C}_\varphi \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi \\ \sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

se poate calcula acțiunea rotației $\hat{C}_\varphi$ asupra funcțiilor ψ_5, ψ_6, ψ_7 și ψ_8:

$$\hat{C}_\varphi \begin{pmatrix} \psi_5 \\ \psi_6 \\ \psi_7 \\ \psi_8 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2\varphi & -\sin 2\varphi & 0 \\ 0 & \sin 2\varphi & \cos 2\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_5 \\ \psi_6 \\ \psi_7 \\ \psi_8 \end{pmatrix}$$

Reflexia și identitatea acționează astfel:

$$\hat{\sigma}_v \begin{pmatrix} \psi_5 \\ \psi_6 \\ \psi_7 \\ \psi_8 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_5 \\ \psi_6 \\ \psi_7 \\ \psi_8 \end{pmatrix}$$

$$\hat{E} \begin{pmatrix} \psi_5 \\ \psi_6 \\ \psi_7 \\ \psi_8 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_5 \\ \psi_6 \\ \psi_7 \\ \psi_8 \end{pmatrix}$$

Se observă că ψ_6 și ψ_7 se amestecă sub acțiunea operației $\widehat{C}_\varphi$ pe cînd ψ_5 și ψ_8 nu se amestecă sub acțiunea nici unei operații.

Folosind tabelul de caractere pentru molecule de simetrie $D_{\infty h}$ se găsește că ψ_6 și ψ_7 se transformă ca Δ_u, ψ_5 ca Σ_u^+ și ψ_8 ca Σ_u^-. Pe baza acestor considerații se pot da cele mai joase stări ale moleculei CO_2 liniare în mod schematic (fig. 2.37).

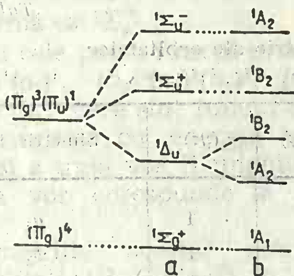


Fig. 2.37. Stări electronice de singlet ale moleculei CO_2:
a — liniară; *b* — unghiulară.

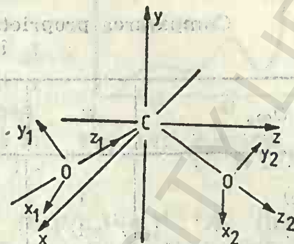


Fig. 2.38. Molecula de CO_2 în sistemul de coordonate.

Ridicarea degenerării patru a configurației $(\pi_g)^3(\pi_u)^1$ este cauzată de termenul de repulsie e^2/r_{12} dintre electroni. Cum am văzut, apar trei nivele energetice dintr-o astfel de configurație (sau șase dacă ținem seama și de stările de triplet $S=1$).

Energiile acestor stări se pot preciza numai prin calcule mai cantitative sau pe cale experimentală.

Tranziții electronice pot avea loc de la starea fundamentală la cele trei stări excitate. Dar acestea nu sînt toate permise. Ținînd seama de integrala:

$$\int \Sigma_g^+ \widehat{R} X \, d\tau$$

în care X este o stare excitată, se găsește că numai tranziția:

$$\Sigma_g^+ \rightarrow \Sigma_u^+$$

este permisă. Prima bandă intensă, din spectrul de absorbție, are un maxim la 1 335 Å (75 000 cm^{-1}). Această bandă este atribuită tranziției $\Sigma_g^+ \rightarrow \Sigma_u^+$.

În cele de mai sus s-a admis că molecula este liniară în stare excitată. Din figura 2.36 se vede că π_g este o orbitală de nelegătură și π_u de legătură complet ocupate cu electroni. În acest mod am folosit toate caracteristicile de legătură π ale stării fundamentale. Dar dacă molecula CO_2 devine unghiulară prin rotirea oxigenilor, unele din legăturile π se distrug. Deși în stare fundamentală, molecula preferă o stare liniară, la excitarea unui electron într-o orbitală π_u de antilegătură liniaritatea poate fi distrusă.

Molecula unghiulară aparține grupului C_{2v}. Operațiile acestui grup punctual sînt: E, $C_2(y)$, $\sigma_v(xy)$ și $\sigma_v(yz)$. În primul rînd să amplasăm mole-

cula în noul sistem de coordonate (fig. 2.38). Aceasta se găsește în planul yz.

În al doilea rînd trebuie să examinăm cum se transformă orbitalele moleculare anterioare în noua geometrie a moleculei.

Compararea proprietăților de simetrie a orbitalelor în cele două grupuri punctuale se observă în tabelul 2.10. Se observă că în simetria C_{2v} degenerescența orbitalelor π este ridicată.

Tabelul 2.10

Compararea proprietăților de simetrie ale orbitalelor în $D_{\infty h}$ și C_{2v}

Orbitale în $D_{\infty h}$	E	$C_2(y)$	$\sigma_v(xy)$	$\sigma_v(yz)$	Simetrie în C_{2v}
$\sigma_g^+=(s_1+s_2)$	1	1	1	1	a_1
$\sigma_u^+=(s_1-s_2)$	1	−1	−1	1	b_2
$\pi_u=p_x(C)$	1	−1	1	−1	b_1
$\pi_u=P_y(C)$	1	1	1	1	a_1
$\pi_g^{(A)}=(x_1-x_2)$	1	1	−1	−1	a_2
$\pi_g^{(B)}=(y_1-y_2)$	1	−1	−1	1	b_2

Noua diagramă de orbitale moleculare se observă în figura 2.39.

În primă aproximație scindarea orbitalelor π este simetrică. Deoarece nivelele $1\pi_u$ și $1\pi_g$ și toate celelalte orbitale mai interioare sînt complet ocupate cu electroni, se poate spune că prin curbarea moleculei nu are loc un cîștig în privința stabilității, dată fiind scindarea simetrică a orbitalelor $1\pi_u$ și $1\pi_g$.

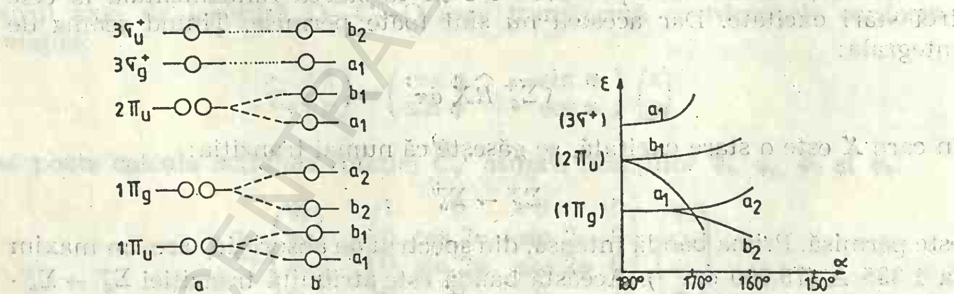


Fig. 2.39. Orbitale moleculare ale CO_2: *a* — liniară; *b* — unghiulară.

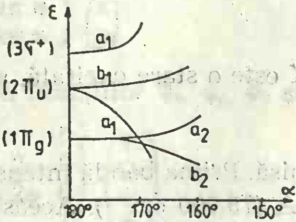


Fig. 2.40. Variația energiei orbitalelor moleculare ale CO_2, funcție de unghiul α (O—C—O).

Dacă luăm în considerare scindarea nivelului $2\pi_u$, se observă că noul nivel a_1 poate interacționa cu $a_1(3\sigma_g^+)$, întrucît au aceeași simetrie și sînt apropiate ca energie. Astfel, $a_1(2\pi_u)$ va fi puternic stabilizat în detrimentul lui $a_1(3\sigma_g^+)$. Cealaltă componentă $b_1(2\pi_u)$ nu are în apropiere o orbitală de aceeași simetrie cu care să poată interacționa. Deci b_1 rămîne

mai curînd neafectat de curbare. Aceste considerații arată că dacă excităm un electron din $1\pi_g$—$2\pi_u$ (componetele b_1, a_1), molecula de CO_2 se va curba dacă electronul ocupă $a_1(2\pi_u)$ și rămîne liniară dacă electronul ocupă orbitala $b_1(2\pi_u)$ (fig. 2.40).

Starea fundamentală a moleculei este liniară cu funcția de undă totală care se transformă ca $^1\Sigma_g^+$.

Din cele patru funcții produs: $(b_2)^2(a_2)^1(a_1)^1$, $(b_2)^2(a_2)^1(b_1)^1$, $(a_2)^2(b_2)^1(a_1)^1$ și $(a_2)^2(b_2)^1(b_1)^1$ care sînt funcții de undă pentru stările excitate cu energia cea mai joasă, prima și a treia vor fi unghiulare, a doua și a patra vor corespunde la configurații liniare.

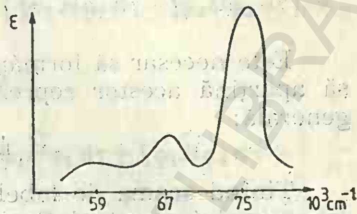


Fig. 2.41. Spectrul de absorbție al CO_2.

Simetriile acestor stări vor fi: $(b_2)^2(a_2)^1(a_1)^1 : {}^1A_2$ (unghiulară), $(b_2)^2(a_2)^1(b_1)^1 : {}^1B_2$ (liniară), $(a_2)^2(b_2)^1(a_1)^1 : {}^1B_2$ (unghiulară); $(a_2)^2(b_2)^1(b_1)^1 : {}^1A_2$ (liniară).

Pe baza figurii 2.37 se observă că tranzițiile unghiulare sînt $^1\Sigma_u^- \rightarrow {}^1A_2$ etc. Spectrul de absorbție al CO_2 are trei benzi, cum se vede în figura 2.41. Absorbția de la 75 000 cm^{-1} se interpretează ca tranziția „permisă" $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$ ($^1B_2$). Molecula este liniară în starea excitată $^1\Sigma_u^+$ cum s-a prezis. Benzile slabe de la 59 000 cm^{-1} și 67 000 cm^{-1} sînt atribuite respectiv la $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1A_2({}^1\Delta_u)$ și $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1B_2({}^1\Delta_u)$. Aceste două stări sînt asociate cu o configurație moleculară unghiulară.

O discuție detaliată privind spectrele unor molecule poliatomice din punctul de vedere al teoriei orbitalelor moleculare a fost făcută de A. D. Walsh [12].

2.4.3. Structura difluorurii de xenon

În difluorura de xenon, se admite că electronii pot fi delocalizați pe structura a trei atomi. Aceste considerente se referă atît la molecule triatomice cît și la cazuri în care există grupe de trei atomi care fac parte dintr-o moleculă mai mare [13]. Admitem că molecula este liniară și deci aparține grupului punctual C_{2v}. Cele trei orbitale atomice care interacționează sînt două orbitale atomice ale fluorului $2p_z$ și una a xenonului $5p_z$ pe care le notăm în general cu φ_1, φ_2 și φ_3 (fig. 2.42). Ansamblul celor trei orbitale atomice formează o bază de reprezentare Γ_φ care se comportă

Tabelul 2.11

Comportarea bazei Γ_φ sub acțiunea operațiilor grupului C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	σ_{yz}	σ_{xz}
Γ_φ	3	−1	1	−3

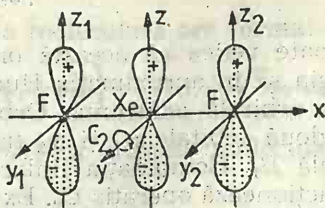


Fig. 2.42. Orbitale atomice p_z în XeF_2.

sub acţiunea operaţiilor de simetrie ca în tabelul 2.11. Reducerea acestei baze după sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului punctual C_{2v} furnizează formula:

$$\Gamma_{\varphi}=A_2+2B_1(C_{2v})$$

Este necesar să formăm o combinaţie liniară de orbitale atomice care să aparţină acestor reprezentări. Pentru orbitala ψ_{A_2} scriem expresia generală:

$$\psi_{A_2}=a_1\varphi_1+a_2\varphi_2+a_3\varphi_3$$

Ţinînd seama de tabelul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului punctual C_{2v}, o orbitală de simetrie A_2, trebuie să fie simetrică (să rămînă neschimbată) cînd suferă o operaţie C_2 şi să fie antisimetrică atunci cînd acţionează asupra sa una sau alta din operaţiile σ_v. Orbitala ψ_{A_2} trebuind să fie construită din orbitalele atomice p_z, va fi automat antisimetrică în raport cu σ_{xy}. Condiţia cerută este ca ψ_{A_2} să fie simetrică faţă de o operaţie C_2 care are efectele următoare asupra orbitalelor:

$$\widehat{C}_2(\varphi_1)=-\varphi_3$$

$$\widehat{C}_2(\varphi_2)=-\varphi_2$$

$$\widehat{C}_2(\varphi_3)=-\varphi_1$$

Aceasta înseamnează că putem scrie:

$$\widehat{C}_2\psi_{A_2}=\widehat{C}_2(a_1\varphi_1+a_2\varphi_2+a_3\varphi_3)=-a_1\varphi_3-a_2\varphi_2-a_3\varphi_1=$$
$$=-a_3\varphi_1-a_2\varphi_2-a_1\varphi_3=a_1\varphi_1+a_2\varphi_2+a_3\varphi_3$$

Acest lucru poate fi adevărat dacă:

$$a_1=-a_3,\ a_2=-a_2=0,\ a_3=-a_1$$

În acest fel toate valorile coeficienţilor sînt determinate. Valorile absolute se vor găsi din condiţia de normare. Deci

$$\psi_{A_2}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1-\varphi_3)$$

Se poate vedea că această orbitală este antisimetrică în raport cu σ_{yz}. Energia sa în aproximaţia Huckel este egală cu α, deoarece nu comportă nici-o orbitală adiacentă. Orbitala φ_2 are prin ea însăşi o simetrie B_1. Cele două orbitale φ_1 şi φ_3 trebuie să fie combinate pentru a da a doua orbitală B_1. Combinaţia liniară respectivă trebuie să-şi schimbe semnul cînd acţionează operaţia C_2. Expresiile corecte normate sînt:

$$\psi_{B_1'}=\psi_2$$

$$\psi_{B_1''}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1+\varphi_3)$$

Ecuaţia seculară care trebuie rezolvată este:

$$\begin{vmatrix} H_{B'B'}-E & H_{B'B''} \\ H_{B''B'} & H_{B''B''}-E \end{vmatrix}=0$$

Elementele determinantului se calculează în modul următor:

$$H_{B'B'}=\int\varphi_2\widehat{H}\varphi_2\,d\tau=\alpha$$

$$H_{B'B''}=B_{B''B'}=\frac{1}{\sqrt{2}}\int\varphi_2\widehat{H}(\varphi_1+\varphi_3)\,d\tau=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\int\varphi_2\widehat{H}\varphi_1\,d\tau+\int\varphi_2\widehat{H}\varphi_3\,d\tau\right]=$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2}}(\beta+\beta)=\sqrt{2}\beta$$

$$H_{B''B''}=\frac{1}{2}\int(\varphi_1+\varphi_3)\,\widehat{H}\,(\varphi_1+\varphi_3)\,d\tau=\frac{1}{2}\left[\int\varphi_1\widehat{H}\varphi_1\,d\tau+\int\varphi_1\widehat{H}\varphi_3\,d\tau+\right.$$

$$\left.+\int\varphi_3\widehat{H}\varphi_1\,d\tau+\int\varphi_3\widehat{H}\varphi_3\,d\tau\right]=\frac{1}{2}(\alpha+0+0+\alpha)=\alpha$$

Luînd $\alpha=0$, și înlocuind în determinant se obține

$$\begin{vmatrix}-E & \sqrt{2}\beta\\ \sqrt{2}\beta & -E\end{vmatrix}=0$$

care are rădăcinile $\pm\sqrt{2}\beta$. Pentru a găsi orbitala B_1 de energie $\sqrt{2}\beta$ trebuie calculată valoarea lui x din ecuația:

$$\frac{1}{1+x^2}\left[\int(\psi_{B_1'}+x\psi_{B_1''})\,\widehat{H}\,(\psi_{B_1'}+x\psi_{B_1''})\,d\tau=\sqrt{2}\beta\right.$$

care se rezolvă în modul următor:

$$\frac{1}{1+x^2}\left[\int\psi_{B_1'}\widehat{H}\psi_{B_1'}\,d\tau+2x\int\psi_{B_1''}\widehat{H}\psi_{B_1'}\,d\tau+x^2\int\psi_{B_1''}\widehat{H}\psi_{B_1''}\,d\tau\right]=$$

$$=\frac{1}{1+x^2}\left[H_{B'B'}+2xH_{B'B''}+x^2H_{B''B''}\right]=\frac{1}{1+x^2}(0+2x\sqrt{2}\beta+0)=\sqrt{2}\beta$$

Eliminînd pe β și grupînd termenii în x și x^2, obținem ecuația de gradul doi:

$$x^2-2x+1=0$$

care are o soluție unică $x=1$. Deci, orbitala moleculară are forma:

$$\psi^{(1)}_{B_1}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{B_1'}+\psi_{B_1''})=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_2+\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1+\varphi_3)\right)=\frac{1}{2}(\varphi_1+\sqrt{2}\varphi_2+\varphi_3)$$

Procedînd în același mod se poate arăta că orbitala moleculară B_1 de energie — $\sqrt{2}\beta$ are forma:

$$\psi^{(2)}_{B_1}=\frac{1}{2}(\varphi_1-\sqrt{2}\varphi_2+\varphi_3)$$

Putem deci să prezentăm diagrama nivelelor energetice (fig. 2.43), unde se observă ocuparea cu electroni a acestor nivele. Este vorba deci de o legătură tricentrică tetraelectronică.

R. E. Rundle a plecat de la premisa că în halogenurile xenonului, legăturile se fac prin orbitale tricentrice, F—Xe—F, ocupate de patru

electroni. O astfel de orbitală cuprinde atomul de xenon și cei doi atomi fluor (fig. 2.44). Se observă din diagrama nivelelor energetice că doi electroni ocupă o orbitală moleculară de legătură $\psi_{B_1}^{(1)}$ și alți doi o orbitală ψ_{A_2} de nelegătură. Orbitala de nelegătură distribuie electronii în principal pe atomii de fluor, de unde legătura are un oarecare caracter ionic.

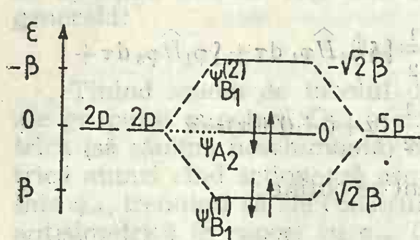


Fig. 2.43. Diagrama nivelelor energetice în molecula XeF_2.

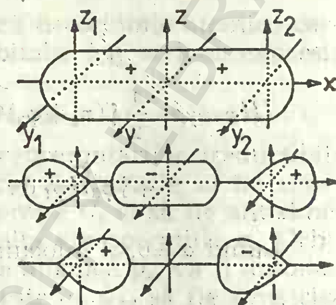


Fig. 2.44. Orbitale moleculare tricentrice.

În medie numai o pereche de electroni de legătură rămîne pentru cele două legături Xe—F și deci lungimea legăturii trebuie să fie mai mare decît cea care corespunde pentru o legătură printr-o pereche de electroni. Prevederile de mai sus au fost verificate experimental în cazul moleculei XeF_2.

Legătura tricentrică poate fi generalizată la molecule sau ioni ca NO_2, NO_2^-, cu aceeași simetrie C_{2v}, în care există cîte o orbitală pentru fiecare atom între care se pot forma legături tricentrice.

Există sisteme care conțin legături σ care pot fi tratate ca în cazul studiat în acest paragraf: B—B—B, B—H—B, Al—C—Al, B—C—B în hidrurile de bor și în compușii alchilici dimeri de beriliu și aluminiu.

2.4.4. Structura moleculei de dioxid de azot

Dioxidul de azot are 17 electroni de valență. Deoarece acesta este un număr impar, trebuie să existe cel puțin un electron impar. În stare fundamentală unghiul O—N—O este aproximativ 132°. Deci orbitalele moleculei trebuie caracterizate în raport cu operațiile de simetrie ale grupului C_{2v}. Amplasarea moleculei în sistemul de coordonate se observă în fig. 2.45. Operațiile de simetrie sînt: E, $C_2(z)$, $\sigma_v(xz)$ și $\sigma_v(yz)$. Orbitalele atomice din stratul de valență se comportă sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului C_{2v}, cum rezultă din tabelul 2.12.

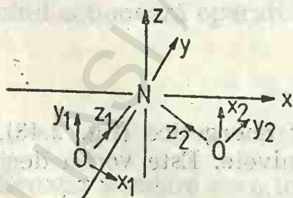


Fig. 2.45. Molecula NO_2 în planul xz.

Molecula este orientată puțin diferit decît CO_2 în sistemul de coordonate, dar operațiile de simetrie deși schimbate sînt echivalente. Ținînd seama de proprietățile de transformare ale orbitalelor atomice sau ale combinațiilor

Tabelul 2.12

Proprietățile de transformare ale orbitalelor No_2

Atom	Orbital	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	Reprezentare în C_{2v}
N	s	1	1	1	1	a_1
	p_x	1	−1	1	−1	b_1
	p_y	1	−1	−1	1	b_2
	p_z	1	1	1	1	a_1
O	s_1+s_2	1	1	1	1	a_1
	s_1-s_2	1	−1	1	−1	b_1
	$p_{x_1}+p_{x_2}$	1	−1	1	−1	b_1
	$p_{x_1}-p_{x_2}$	1	1	1	1	a_1
	$p_{y_1}+p_{y_2}$	1	−1	−1	1	b_2
	$p_{y_1}-p_{y_2}$	1	1	−1	−1	a_2
	$p_{z_1}+p_{z_2}$	1	1	1	1	a_1
	$p_{z_1}-p_{z_2}$	1	−1	1	−1	b_1

lor, se poate întocmi o diagramă calitativă a energiei orbitalelor moleculare (fig. 2.46).

Configurația stării fundamentale este: $(1a_1)^2(1b_1)^2(2a_1)^2(2b_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1a_2)^2(3b_1)^2(4a_1)^1$ care dă un termen $^2A_1$. Prima stare excitată este

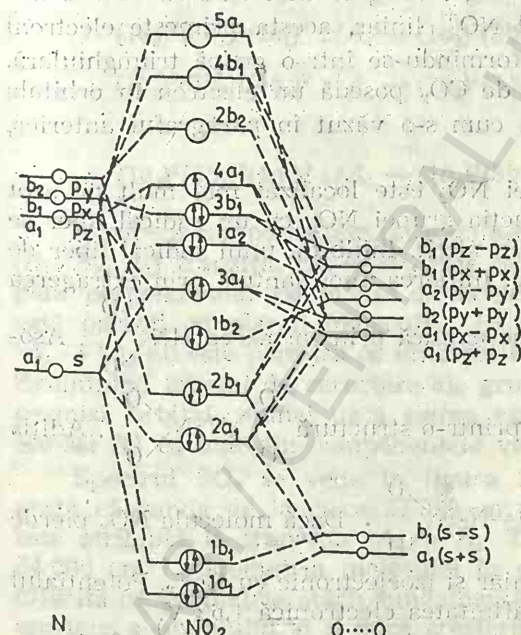


Fig. 2.46. Schema nivelelor energetice în NO_2.

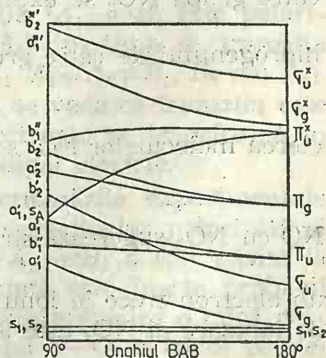


Fig. 2.47. Corelația între nivelele energetice la moleculele AB_2 liniare și unghiulare.

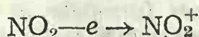
$(1a_1)^2 \ldots (1a_2)^2(3b_1)^1(4a_1)^2$ cu simetria $^2B_1$. Banda de absorbţie a NO_2 de la circa 4 400 Å (23 000 cm^{-1}) poate fi atribuită tranziţiei: $^2A_1 \rightarrow {}^2B_1$.

Moleculele de tip AB_2 (CO_2, SO_2, OF_2, NO_2) sînt formate în general din atomi B cu electronegativitate mult mai mare, ceea ce înseamnă că au orbitalele de valenţă legate compact şi în scara energiilor mult mai jos decît alţi atomi.

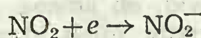
Se poate întocmi o diagramă de corelaţie pentru molecule triatomice liniare şi unghiulare cu ajutorul căreia se poate prezice forma, reactivitatea şi spectrele moleculelor triatomice (fig. 2.47). Din aceasta rezultă că moleculele care au 16 sau mai puţin de 16 electroni sînt liniare în stare fundamentală (CO_2, COS, CS_2, N_2O, ClCN, $HgCl_2$, NCO^-, N_3^-, CO_2^+, NO_2^+ C_3, N_3, $AgCl_2^-$, $AuCl_2^-$). Aceste molecule au electroni în primele opt nivele de pe partea dreaptă care se vede că sînt mai stabile pentru molecule liniare, adică energia lor scade de la stînga la dreapta în diagramă.

Toate molecule care au 17, 18, 19 şi 20 electroni sînt unghiulare. Unghiul din vîrf scade din ce în ce mai puţin cînd se trece de la 16 la 17, de la 17 la 18, de la 18 la 19, de la 19 la 20 de electroni. Moleculele ABC cu 22 electroni sînt liniare. Molecula NO_2 avînd 17 electroni este unghiulară în stare fundamentală, unghiul din vîrf deviază mult de la 180°. Electronul său impar (al 17-lea) ocupă orbitala $a_1' \; s_A - \pi_u^{\bullet}$ care coboară în diagramă de la dreapta spre stînga, obligînd molecula să devină unghiulară. Cînd reacţionează ionul NO_2^+ liniar, acesta primeşte electroni într-o orbitală $a_1' \; s_A - \pi_u^{\bullet}$ transformîndu-se într-o grupă triunghiulară. Prima stare excitată a moleculei de CO_2 posedă un electron în orbitala $a_1' \; s_A - \pi_u^{\bullet}$ de unde urmează, aşa cum s-a văzut în paragraful anterior, că molecula este unghiulară.

Electronul impar al moleculei NO_2 este localizat mai mult pe azot decît pe atomii de oxigen. La reacţia grupei NO_2 cu un radical liber se formează un nitro-compus şi nu un nitrit. Inhibiţia unui radical liber de către grupa NO_2 se explică analog. Iniţierea unor lanţuri prin extragerea hidrogenului de către grupa NO_2 se explică prin formarea $HN\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}$. Asocierea moleculelor NO_2 se explică printr-o structură $\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}N:N\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}$. Adiţia NO cu NO_2 sugerează structura $O{-}N{\cdot}N\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}$. Dacă molecula NO_2 pierde un electron trece în ionul NO_2^+ liniar şi izoelectronic cu BeF_2. Potenţialul de ionizare al NO_2 este 9,8 eV şi afinitatea electronică 1,62 V.



$$NO_2 - e \rightarrow NO_2^+$$



$$NO_2 + e \rightarrow NO_2^-$$

Există o serie de derivați ai ionului nitroniu. Menționăm NO_2ClO_4 și anhidrida azotică NO_2NO_3.

Moleculele ClO_2, O_3, SO_2, Cl_2O, OF_2, NO_2^- etc. au o structură similară, cu excepția numărului de electroni.

Spectrele moleculei NO_2 s-au explicat pe baza diagramei 2.46, ținînd seama de unghiul din moleculă care determină, printr-o paralelă la ordonată, succesiunea nivelelor energetice (fig. 2.47). Avînd succesiunea acestor nivele se pot scrie tranziții ale electronilor între nivelele ocupate și cele neocupate superioare, ceea ce explică spuectrele.

2.4.5. Dioxidul de sulf

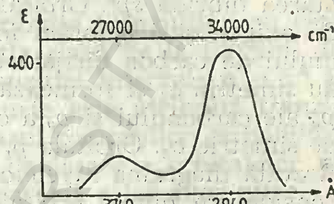


Fig. 2.48. Spectrul SO_2.

Dioxidul de sulf și ozonul au cîte 18 electroni de valență. Unghiurile sînt de aproximativ 120°, deci moleculele au o geometrie unghiulară. Diagrama nivelelor energetice prezentată pentru molecula NO_2 se poate utiliza pentru explicarea spectrelor acestor molecule.

Starea fundamentală este deci: $\ldots (1a_2)^2(3b_1)^2(4a_1)^2 : {}^1A_1$. Pentru dioxidul de sulf, tranzițiile cele mai joase sînt:

$$\ldots (1a_2)^2(3b_1)^2(4a_1)^2 : {}^1A_1 \rightarrow (1a_2)^2(3b_1)^2(4a_1)^1(2b_2)^1 : {}^1B_2$$

$$\ldots (1a_2)^2(3b_1)^2(4a_1)^2 : {}^1A_1 \rightarrow (1a_2)^1(3b_1)^2(4a_1)^2(2b_2)^1 : {}^1B_1$$

și

$$\ldots (1a_2)^2(3b_1)^2(4a_1)^2 : {}^1A_1 \rightarrow (1a_2)^2(3b_1)^1(4a_1)^2(2b_2)^1 : {}^1A_2$$

Deoarece componentele (x, y, z) ale vectorului dipol se transformă ca (B_1, B_2, A_1) tranziția ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_2$ este orbital permisă și polarizată într-un plan perpendicular pe planul moleculei. Tranziția ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$ este polarizată paralel cu planul moleculei $(A_1 \cdot B_1 \cdot B_1 = A_1)$ în timp ce tranziția ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ nu este permisă ca un dipol electric $(A_1 \cdot A_2 = A_2 \neq B_1, B_2$ sau $A_1)$. Examinînd tabelul de caractere ale grupului C_{2v} se vede că tranziția este permisă orbital, numai dacă starea excitată electronic se transformă în același fel ca una din componentele vectorului dipol electric.

Spectrul SO_2 se vede în figura 2.48. Determinările experimentale arată că banda de la circa 27 000 cm^{-1} este perpendicular polarizată și este atribuită la tranziția ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_2$. Tranziția ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$ a fost găsită la 34 000 cm^{-1}. Geometria moleculei în stare excitată este foarte probabil diferită de geometria stării fundamentale. Se poate prevedea o mică descreștere a unghiului și o mică creștere a distanței S—O în cazul primei tranziții menționate mai sus, pe cînd în cazul celei de a doua, se poate prevedea o mică creștere a unghiului și o creștere a distanței S—O.

Au fost observate și alte tranziții în regiunea 2 400—1 800 Å. Ele pot fi discutate pe baza acelorași considerații ca mai sus [12].

2.4.6. Grupe cromofore

Există grupe ale căror caracteristici spectrale se conservă chiar dacă acestea sînt încorporate în molecule mai mari. Astfel de grupe sînt $>C=O$, $>NO_2$ etc. Lungimea de undă a absorbţiei poate varia dar apariţia benzilor este constantă.

Astfel, grupa *carbonil* prezintă o absorbţie slabă şi largă la circa 280—300 nm, iar grupa *nitro* colorează compuşii în care este incorporată, mai ales dacă aceştia conţin legături π conjugate.

Să presupunem că grupa carbonil are simetria C_{2v}. Carbonul este în starea hibridă sp^2. Orbitala $2s$ a oxigenului o considerăm puternic legată de oxigen şi o ignorăm în această discuţie. O orbitală hibridă sp^2 a atomului de carbon dirijată spre oxigen şi orbitala atomică p_z a oxigenului au simetria a_1 şi formează orbitale moleculare σ şi σ^*. Orbitalele atomice p_y ale carbonului şi p_y a oxigenului formează orbitale moleculare π şi π^* de simetrie b_2. Orbitala p_x a oxigenului, de simetrie b_1, este de nelegătură. Rezultă diagrama nivelelor energetice (fig. 2.49), în care au fost luate în considerare numai orbitalele discutate mai sus. Tranziţia electronică cu energia cea mai mică va fi de la orbitala b_1 la orbitala π^* (b_2).

Caracteristicile de simetrie ale acestei tranziţii rezultă din relaţia:

$$\Gamma(\psi_{ex.})=b_1b_2=a_2$$

În consecinţă, tranziţia respectivă este interzisă de regula parităţii.

Acest tratament foarte simplu ignorează perturbările pe care alte grupe, la care este ataşată grupa carbonil, le pot avea asupra acesteia şi neglijează şi efectele vibraţiilor moleculare. Unul sau amîndouă aceste efecte pot face ca tranziţia $n\rightarrow\pi^*$ să fie uşor permisă. Efectul conjugării asupra orbitalelor de legătură şi de antilegătură determină micşorarea diferenţei $n\rightarrow\pi^*$, astfel încît absorbţia se deplasează spre lungimi de undă mai mari, are loc o deplasare batocromă.

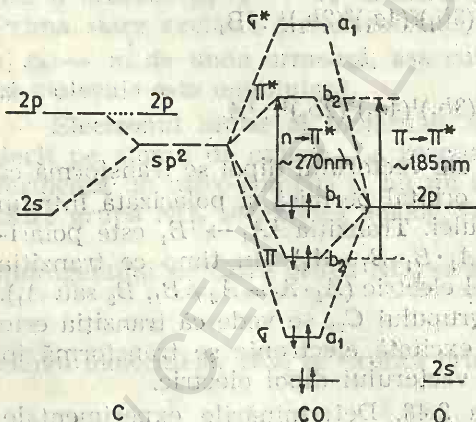


Fig. 2.49. Diagrama nivelelor energetice pentru grupa carbonil.

Tranziţia $\pi\rightarrow\pi^*$ în grupa carbonil este permisă, cum rezultă din relaţia:

$$\Gamma(\psi_{ex.})=b_2b_2=a_1$$

Vaporii de aldehidă formică de exemplu au o bandă de absorbţie puternică la circa 185 nm.

Să considerăm grupa nitro tot de simetrie C_{2v}. În primul rînd, să analizăm orbitalele π. Orbitala $2p$ a azotului aparţine reprezentării b_2, însă orbitalele $2p$ ale oxigenului aparţin reprezentărilor a_2 şi b_2. Orbitalele b_2 formează legături π de legătură şi π^* de antilegătură, însă orbi-

tala a_2 este de nelegătură ($\pi_{n.b}$) şi localizat pe atomii de oxigen.

Absorbţia de la lungimi de undă lungi între orbitalele π ia naştere din tranziţia $\pi_{n.b} \rightarrow \pi^*$, pentru care se poate scrie relaţia:

$$\Gamma(\psi_{ex}) = a_2 b_2 = b_1$$

Fiecare atom de oxigen poartă o pereche de electroni neparticipanţi în orbitale de nelegătură în planul atomilor. Aceste orbitale aparţin reprezentărilor a_1 şi b_1. Prin urmare vor putea apare două stări excitate din tranziţia $n \rightarrow \pi^*$, fie:

$$\Gamma(\psi_{ex}) = a_2 b_2 = b_2$$

sau

$$\Gamma(\psi_{ex}) = b_1 b_2 = a_2$$

Prima este permisă, a doua este interzisă. Atribuţia tranziţiilor nu este încă definită dar este de presupus că absorbţia slabă de la lungimi de undă mari a nitro-compuşilor este datorită tranziţiei interzise $n \rightarrow \pi^*$ şi absorbţia puternică de la lungimi de undă scurte este atribuită tranziţiilor $n \rightarrow \pi^*$ sau $\pi_{n.b} \rightarrow \pi^*$ permise. Ca şi în cazul compuşilor carbonilici, conjugarea π cu sisteme mai mari duce la o deplasare a orbitalelor π^* spre energii mai mici şi apare o deplasare batocromă a benzilor nitro.

2.5. Molecule tetraatomice

2.5.1. Structura moleculei de apă oxigenată

Apa oxigenată H_2O_2 are o structură elicoidală, după cum rezultă din măsurători de difracţie de electroni (fig. 2.50). Unghiul α este 94° şi β este 97°. Distanţa O—O este 1,48 Å şi O—H este 1 Å.

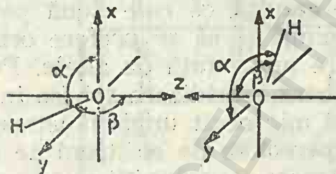


Fig. 2.50. Structura H_2O_2.

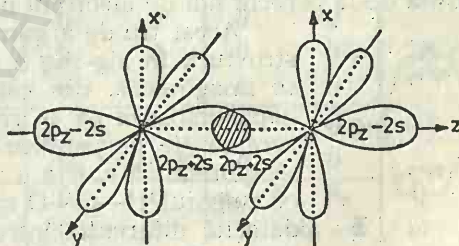


Fig. 2.51. Orbitale hibride în O_2^{2-}.

Pentru legătura O—O se formează două combinaţii liniare hibride de forma $2p_z+2s$ şi $2p_z-2s$, ale celor doi atomi de oxigen (fig. 2.51).

Legătura în starea fundamentală este prezentată în figura 2.52. Se observă că avem 14 electroni de valenţă care ocupă nivelele energetice. În acest mod sînt ocupate toate nivelele de legătură şi toate cele de antilegătură. În consecinţă, ionul O_2^{2-} nu este stabil în raport cu molecula de oxigen. Cei 4 electroni din orbitalele $2p_z-2s$ sînt perechi neparticipante.

Dacă se leagă un proton cu o orbitală a oxigenului $2p_x$ rezultă un cîștig în stabilitate. Aceasta rezultă din diagrama nivelelor energetice dată în fig. 2.53. Al doilea proton se poate lega de celălalt atom de oxigen fie prin orbitala $2p_x$ sau $2p_y$. Dacă se folosește orbitala $2p_x$ cele două orbi-

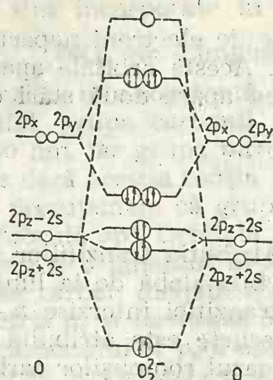


Fig. 2.52. Diagrama orbitalelor moleculare în O_2^{2-}.

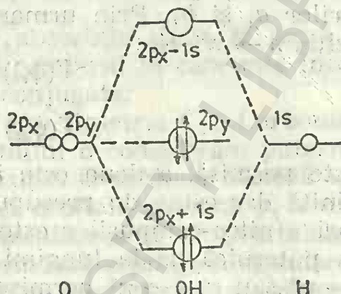


Fig. 2.53. Legături între $2p_x$(O) și $1s^2$(H) în H_2O_2.

tale $2p_y$ ale oxigenilor se pot combina pentru a da legături π de legătură și de antilegătură (fig. 2.54). Acestea nu sînt favorabile din cauză că atît legăturile π de legătură cît și cele de antilegătură sînt complet ocupate cu electroni.

Dacă însă se va folosi o orbitală $2p_x$ a unuia dintre oxigeni și o orbitală $2p_y$ a altui atom de oxigen pentru legăturile O—H, orbitalele $2p_{y_1}$ și $2p_{x_2}$ care rămîn nu sînt apte să interacționeze. Aceste orbitale ocupate reprezintă două perechi noi de electroni neparticipanți.

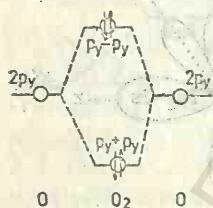


Fig. 2.54. Legături π ipotetice între p_y(O)—p_y(O).

Acest tip de argumente ne permite să reactualizăm structura în zig-zag a apei oxigenate. Este o cale care se imaginează, din care rezultă că cele două perechi neparticipante să se respingă și să se prefere orbitale care să fie perpendiculare unele față de altele. Putem să spunem că există o ușoară hibridizare sp^3 (ca în apă) cu unghiul H—O—O mai mic decît unghiul tetraedric, datorită diferenței între perechile de electroni de legătură și de antilegătură. Aceste considerații sînt în acord cu determinările experimentale.

2.5.2. Structura moleculei de amoniac

Molecula de amoniac aparține grupului C_{3v}. Molecula posedă 10 electroni asociați cu patru nuclee. În limbaj chimic, doi electroni din pătura internă au un rol neglijabil în legătura chimică și alți doi electroni formează o pereche neparticipantă din stratul de valență. Acestei perechi neparticipante i se atribuie abilitatea amoniacului de a forma, prin coor-

dinare cu un proton, cationul tetraedric amoniu. Cei șase electroni care rămîn formează trei legături N—H. Chimiștii folosesc cele trei legături simple și perechea neparticipantă spre a defini un tetraedru deformat [14].

Fiecare legătură N—H și perechea de electroni pot fi priviți ca fiind descriși de către un hibrid sp^3. Unghiul HNH de 106°47′ poate fi înțeles ca o repulsie între perechea neparticipantă și perechile participante. Deși această repulsie poate fi compensată prin repulsia protonilor, efectul net constă într-o micșorare a unghiului de la 109°28′ la 106°47′.

Orbitalele azotului au simetriile: s are simetria a_1, ca și p_z, pe cînd p_x și p_y au simetria e. Cele trei orbitale ale atomilor de hidrogen pot forma următoarele combinații liniare cu simetriile corespunzătoare:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}[\varphi_1(H)+\varphi_2(H)+\varphi_3(H)] \qquad a_1$$

$$\left.\begin{aligned}\psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}[\varphi_2(H)-\varphi_3(H)]\\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}[2\varphi_1(H)-\varphi_2(H)-\varphi_3(H)]\end{aligned}\right\} e$$

unde indicele 1, 2, 3 la funcțiile φ însemnează orbitala $1s$ a atomului de hidrogen 1, 2 și 3. Prima orbitală ψ_1 a hidrogenului interacționează numai cu orbitalele s și p_z ale azotului, pe cînd celelalte două ψ_2 și ψ_3 numai cu orbitalele p_x și p_y ale atomului de azot. Orbitalele ψ_2 și ψ_3 sînt ortogonale și pot fi ușor aranjate ca ψ_2, să zicem, să aibă aceleași proprietăți de simetrie ca p_x și ψ_3 să corespundă lui p_y. Aceasta permite simplificări suplimentare în simetria e fiindcă ψ_2 acum este ortogonal cu p_y și ψ_3 este ortogonal cu p_x. Determinantul general rezultă sub forma:

	$s(N)$	$p_z(N)$	ψ_1	$p_x(N)$	ψ_2	$p_y(N)$	ψ_3
a_1	α_s-E	0	β_1	0	0	0	0
	0	α_p-E	β_2	0	0	0	0
	β_1	β_2	α_H-E	0	0	0	0
e	0	0	0	α_p-E	β_3	0	0
	0	0	0	β_3	α_H-E	0	0
	0	0	0	0	0	α_p-E	β_3
	0	0	0	0	0	β_3	α_H-E

$= 0$

Semnificația integralelor α și β este cea cunoscută. Diagrama nivelelor energetice a orbitalelor moleculare se observă în figura 2.55. Se observă că orbitalele atomice cu simetrie a_1, în număr de trei, formează trei nivele σ (σ_s, σ_z, σ_s^*) și orbitalele atomice cu simetrie e se combină pentru a forma patru orbitale moleculare (notate σ_x, σ_y, σ_x^*, σ_y^*).

Orbitalele atomice ale azotului din stratul K nu s-au luat în considerare deoarece ele contribuie puțin la legătură.

Orbitala moleculară σ_z ($2a_1$) se compune în primul rînd din orbitalele atomice $2s$ și $2p_z$ ale azotului, cu majoritatea sarcinii dirijate în lungul axei principale a moleculei. Această orbitală moleculară corespunde perechii neparticipante de electroni. Celelalte orbitale moleculare, σ_x^*, σ_y^*

și σ_s^* nu sînt ocupate cu electroni în starea fundamentală a moleculei. Starea fundamentală a moleculei de amoniac are următoarea configurație electronică: $(1a_1)^2(1e)^4(2a_1)^2$. Menționăm că orbitala σ_z poate fi considerată de nelegătură și notată $\sigma_z^{n.b}$.

O cunoaștere mai aprofundată a structurii electronice a moleculei de amoniac se poate obține considerînd lucrarea lui Kaplan [15] care a studiat starea fundamentală a moleculei de $NH_3(^1A_1)$, efectuînd un calcul SCF MO-LCAO.

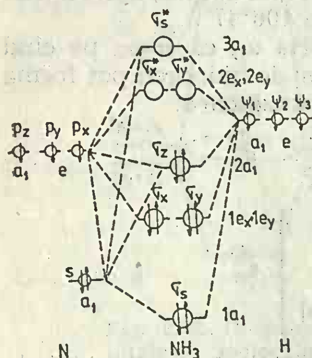


Fig. 2.55. Diagrama nivelelor energetice pentru molecula de amoniac.

A fost luat în considerare un model piramidal de simetrie C_{3v} al moleculei de amoniac. Ca bază de orbitale s-au folosit orbitalele atomice ale azotului de tip Hartree-Fock. Au fost luate în considerare orbitalele atomice 1*s* ale celor trei hidrogeni H_1, H_2, H_3. Cu ajutorul operatorilor de proiecție, orbitalele atomice ale hidrogenului au fost transformate în orbitale de grup G_s, G_x, G_y. Simetria orbitalelor de grup ale hidrogenului este A_1 și E. Orbitalele azotului ca set minim sînt: 1*s*, 2*s*, $2p_z$, de simetrie A_1 și $2p_x$, $2p_y$ de simetrie E.

Combinînd orbitalele atomice ale azotului cu orbitalele de grup ale hidrogenului de aceeași simetrie, se obțin patru orbitale moleculare de simetrie A_1 și patru orbitale moleculare de simetrie E. Determinantul 8×8 se factorizează în doi determinanți 4×4. Aceștia se rezolvă iterativ pînă la un set de vectori proprii self-consistent.

Un determinant furnizează patru rădăcini distincte ale energiei pentru orbitalele moleculare de tip A_1, iar celălalt furnizează două rădăcini (fiecare dublă) pentru cele două perechi de orbitale moleculare de tip E. Orbitalele moleculare și valorile proprii Hartree-Fock sînt date în tabelul 2.13. Configurația stării fundamentale este $(1a_1)^2(2a_1)^2(1e_x)^2(1e_y)^2(3a_1)^2$.

Se pot citi din acest tabel o serie de rezultate. Orbitala moleculară cu energia cea mai mică este aproape identică cu orbitala 1*s* a azotului,

Tabelul 2.13

Orbitale moleculare și valori proprii Hartree — Fock pentru amoniac

Orbitale moleculare	Coeficienții orbitalelor atomice				Energia OM în u.a
	1s	2s	$2p_z$	G_s	
$1a_1$	1,0001	−0,0033	−0,0020	−0,0013	−15,6392
$2a_1$	0,0286	0,7591	0,1616	−0,2711	−1,1982
$3a_1$	0,0257	−0,4418	0,8956	−0,2582	−0,5144
$4a_1$	0,1478	−1,2773	0,5527	−1,5556	0,3537
	$2p_x$	G_x	$2p_y$	G_y	
$1e_x$	0,6795	0,4860			−0,7098
$1e_y$			0,6195	0,4860	−0,7098
$2e_x$	1,1308	−1,1938			0,7039
$2e_y$			1,1303	−1,1938	0,7039

ceea ce spune că electronii din păturile interne nu contribuie la energia de legătură. Energia orbitalei moleculare $1a_1$ este aproape egală cu energia Hartree-Fock a orbitalei $1s$ a atomului de azot.

Orbitala moleculară cea mai înaltă ocupată cu electroni, $3a_1$ (în discuția anterioară $2a_1$, σ_z), este compusă în primul rînd din orbitalele atomice $2s$ și $2p_z$ ale azotului cu cea mai mare parte a sarcinii în direcția axei principale a moleculei. Acești electroni corespund cel mai mult dubletului neparticipant. A fost folosită distanța experimentală 1,916 u.a. (1,016 Å) și unghiul 106°47′. Energia totală a moleculei obținută este —56,266 u.a. Pentru a îmbunătăți rezultatele privind calculul energiei, K a p l a n a întreprins un calcul de interacție de configurație.

Spectrele de vibrație ale moleculei NH_3 pot fi analizate în modul următor: Toate mișcările celor patru atomi pot fi descrise folosind douăsprezece coordonate (12 vectori). Caracterele operațiilor de simetrie corespunzătoare grupului $C3_v$ pot fi scrise prin inspecție:

Operație	*Efect*	*Caracter*
E . . .	Toți vectorii rămîn aceiași	$\chi=12$ ... $\chi(E)=12$
C_3 . . .	Toți vectorii hidrogenului se schimbă:	$\chi=0$
	Vectorul z al N neschimbat:	$\chi=1$
	Vectorii x și y ai N se comportă ca o pereche degenerată:	$\chi=-1$ . . . $\chi(C_3)=0$ total
σ_v . . .	Doi hidrogeni se reflectă unul în altul, toți vectorii se schimbă:	$\chi=0$
	Celălalt hidrogen, doi vectori în planul σ_v:	$\chi=2$
	Un vector perpendicular la planul σ_v:	$\chi=-1$
	Azotul, doi vectori în planul σ_v:	$\chi=2$
	Un vector perpendicular pe planul σ_v:	$\chi=-1$ $\chi(\sigma_v)=2$ total

Tabelul 2.14

Reprezentarea rotațiilor moleculei NH_3

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
R_x, R_y	2	-1	0
R_z	1	1	-1
Γ_{rot}	3	0	-1

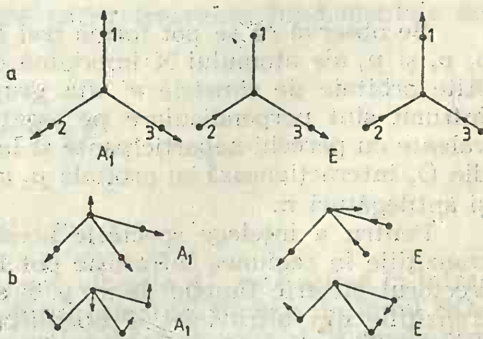


Fig. 2.56. Vibrații de valență în molecule XY_3 plane *(a)* de valență și de deformație în molecule piramidale XY_3 *(b)*.

Reprezentarea pentru translația moleculei de amoniac este cea pentru axele x, y și z. Reprezentarea pentru rotații se observă în tabelul 2.14. Reprezentările vibrațiilor se obțin prin diferență pentru fiecare operație de simetrie. Rezultă caracterele: $\chi(E)_{vib}=6$, $\chi(2C_3)_{vib}=0$ și $\chi(3\sigma_v)_{vib}=2$. Reducerea acestui sistem de caractere cu formula cunoscută furnizează relația:

$$\Gamma_{vib}=2A_1+2E$$

Există deci două vibrații total simetrice și două perechi degenerate de vibrații. În figura 2.56 se observă o deplasare total simetrică A_1 și două deplasări dublu degenerate E în molecula plană XY_3 și o vibrație total simetrică A_1 și una dublu degenerată atît de valență cît și de deformație în cea piramidală (*b*) de amoniac.

2.5.3. Oxoanionii de tip XO_3^{n-}

Borul, carbonul și azotul formează anioni plani de tipul XO_3^{n-} de simetrie D_{3h}. Orbitalele care contribuie la legături în XO_3^{n-} (ignorînd orbitalele 2*s* ale oxigenului ca fiind foarte puternic legate) sînt date în tabelul 2.15, cu proprietățile lor de simetrie.

Tabelul 2.15

Orbitalele oxoanionilor XO_3^{n-} cu proprietățile de simetrie

	E	σ_h	C_3	S_3	C_2	σ_v	Γ
X(*s*)	1	1	1	1	1	1	a_1'
X(p_x, p_y)	2	2	−1	−1	0	0	e'
X(p_z)	1	−1	1	−1	−1	1	a_2''
(O_1) Trei orbitale *p* în leg. X—O	3	−3	0	0	1	1	$a_1'+e'$
(O_2) Trei orb. $p \perp$ pe planul XO_3^{n-}	3	−3	0	0	−1	1	$a_2''+e''$
(O_3) Alte 3 orbitale *p*	3	3	0	0	−1	−1	$a_2'+e'$

Se observă că se pot forma trei legături X—O formate din orbitalele s, p_x și p_y ale atomului X împreună cu orbitalele din grupul $a_1' + e'$ (O_1). Alte orbitale de simetrie e' din grupul O_3, probabil nu interacționează întrucît sînt perpendiculare pe legătura X—O. Orbitalele O_3 sînt echivalente cu perechi neparticipante și la fel orbitalele e'' ale O_2. Orbitala a_2'' din O_2 interacționează cu orbitala p_z a atomului X spre a forma legături π și antilegături π.

Pentru a înțelege spectrele acestui tip de oxoanioni menționăm că tranzițiile în regiunea infraroșie pot fi induse de cîmpul electromagnetic. Vectorul electric funcție de x, y, z este important în acest caz ca și în tranzițiile din ultraviolet. Probabilitatea de tranziție p între două stări de vibrație trebuie să satisfacă aceleași considerații de simetrie:

$$\Gamma_{(p)}=\Gamma(\text{total simetrică})=\Gamma(\psi_1)\Gamma(\widehat{P})\Gamma(\psi_2)$$

unde $\hat{P}$ este operatorul care efectuează tranziția între ψ_1 și ψ_2. Deci conform celor spuse mai sus:

$$\Gamma(P, \text{infraroșu}) = \Gamma(P \cdot i \cdot r) = \Gamma(x, y \text{ sau } z)$$

Cu alte cuvinte, pentru spectrele de vibrație în infraroșu avem aceleași reguli de selecție ca și pentru tranzițiile în vizibil și ultraviolet.

Spectrul Raman se formează în alt mod care implică polarizarea moleculei sub acțiunea radiației electromagnetice, de cele mai multe ori lumină din vizibil. În acest caz,

$$\Gamma(P, Raman) = \Gamma(P \cdot R) = \Gamma(x^2, y^2, z^2, xy, xz \text{ și } yz)$$

Dacă molecula posedă un centru de simetrie, toate reprezentările pentru (P·i·r) sînt în mod necesar impare (paritate —) pe cînd cele pentru (P·R) sînt toate pare (paritate +).

Deoarece (ψ_1), dacă considerăm molecula în stare fundamentală de vibrație este total simetrică, atunci produsul $\Gamma(P)\Gamma(\psi_2$ trebuie să fie total simetric, adică par, ca tranziția să nu fie interzisă. Deci numai excitări la stări de simetrie impare au șansa să fie observate în infraroșu și numai acelea la stări pare se pot observa în Raman. Adică nici o observație care corespunde frecvențelor fundamentale de vibrație nu este comună și spectrelor Raman și celor din infraroșu.

Tabelul 2.16

Sistemul de caractere pentru mișcarea atomilor din ionul NO_3^-

	E	σ_h	C_3	S_3	C_2^1	σ_v
Γ_{3N}	12	4	0	−2	−2	2
Γ_{trans}	3	1	0	−2	−1	1
Γ_{R_x, R_y, R_z}	3	−1	0	2	−1	−1
Γ_{vib}	6	4	0	−2	0	2

Absența acestor coincidențe este dovada prezenței centrului de simetrie al moleculei. Prezența benzilor de absorbție de aceeași frecvență în ambele spectre argumentează contra centrului de simetrie.

Ca o aplicație ne referim la ionul NO_3^- care aparține grupului D_{3h}. Sistemul de caractere pentru mișcarea acestui ion se observă în tabelul 2.16. Se poate trage concluzia: $\Gamma_{vib} = A_1' + A_2'' + 2E'$.

Cu alte cuvinte, ionul NO_3^- are patru frecvențe fundamentale de vibrație.

Pentru activitatea în infraroșu:

$$(P \cdot i \cdot r) = A_2'' + E'$$

Pentru activitatea Raman:

$$(P \cdot R) = A_1' + E' + E''$$

Astfel, vibrația A_1' este activă în Raman, vibrația A_2'' este activă în infraroșu și vibrațiile E' sînt active și în infraroșu și în Raman. În ionul NO_3^- există coincidențe între frecvențele active în infraroșu și Raman, deci ionul nu are centru de simetrie.

2.6. Molecule pentaatomice

2.6.1. Structura moleculei de metan

Să admitem că dorim să descriem molecula de metan cu un set de bază minim de orbitale atomice. Luăm în considerare orbitalele atomice $1s$, $2s$ și $2p$ ale carbonului și orbitala atomică $1s$ a hidrogenului. Date fizice și chimice arată că cele patru legături C—H sînt dirijate spre vîrfurile unui tetraedru regulat (fig. 2.57). Legăturile sînt independente practic, deoarece energiile de disociere succesive variază puțin (de la 110 la 90 kcal/mol). Neglijăm orbitala atomică $1s$ a carbonului fiind foarte interioară.

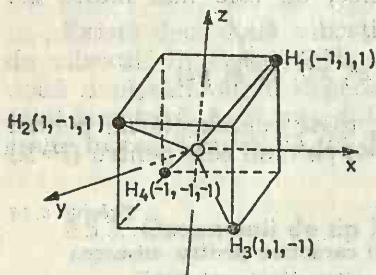


Fig. 2.57. Metanul înscris în cub.

În tabelul 2.17 sînt prezentate caracterele reprezentărilor grupului punctual T_d căruia aparține metanul. Din tabelul de caractere se observă că orbitala $2s$ aparține reprezentării ireductibile A_1, iar orbitalele $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ aparțin reprezentării ireductibile T_2. Orbitalele $1s$ ale celor patru hidrogeni formează o bază reductibilă. Din această bază vom face combinații liniare care să aparțină reprezentărilor ireductibile folosind operatorii de proiecție:

$$\hat{P}^{A_1}=\frac{1}{24}[E+C_2^x+C_2^y+C_2^z+C_3^1+C_3^2+C_3^3+C_3^4+C_3^{-1}+C_3^{-2}+C_3^{-3}+C_3^{-4}+$$

$$+S_4^x+S_4^{-x}+S_4^y+S_4^{-y}+S_4^z+S_5^{-z}+\sigma_d^{13}+\sigma_d^{24}+\sigma_d^{14}+\sigma_d^{12}+\sigma_d^{23}+\sigma_d^{34}].$$

$$\hat{P}^{T_2}=\frac{1}{6}[3E-C_2^x-C_2^y-C_2^z-S_4^x-S_4^{-x}-S_4^y-S_4^{-y}-S_4^z-S_4^{-z}+\sigma_d^{13}+$$

$$+\sigma_d^{24}+\sigma_d^{14}+\sigma_d^{12}+\sigma_d^{23}+\sigma_d^{34}],$$

Tabelul 2.17

Caractere și funcții de bază ale grupului T_d

T_d	E	$3C_2$	$8C_3$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1	
E	2	2	−1	0	0	$(2z^2-x^2-y^2,\ x^2-y^2)$
T_1	3	−1	0	1	−1	$R_x,\ R_y,\ R_z$
T_2	3	−1	0	−1	1	$(x,\ y,\ z)\ (xy,\ xz,\ yz)$

unde toate mărimile din partea dreaptă sînt operatori care au de exemplu semnificațiile: C_2^x înseamnă rotația de 180° în jurul axei x în sens invers $(+x)$ acelor ceasornicului; C_3^{-1} rotație de 120° în sens direct (—1) în ju-

rul legăturii $C—H_1$; σ_d^{13} — reflexie în planul ce conține $H_1—C—H_3$ etc. Se întocmește un tabel cu coloanele: operație asupra legăturii $O—H_1$ (care cuprinde 24 poziții), rezultatul primei coloane ($O—H_1$ trece în ea însăși sau alte legături $O—H_2$ etc.), două coloane cu caracterele reprezentărilor ireductibile A_1 și T_1 pentru fiecare operație și ultimele două coloane care reprezintă produsul între coloana a doua cu o a treia și a patra. Suma coloanelor pentru fiecare reprezentare reprezintă funcțiile căutate. Aplicînd operatorii de proiecție $\hat{P}^{(A_1)}$ asupra lui H_1 se găsește prima funcție și aplicînd $\hat{P}_{H_1}^{T_2}(H_2, H_3, H_4)$ se găsesc patru proiecții din care se pot construi trei proiecții liniar independente care pot fi ortogonalizate prin *procedeul Schmidt* [16]. Se obțin funcțiile:

$$G_s = H_1 + H_2 + H_3 + H_4$$

$$G_x = H_1 - H_2 + H_3 - H_4$$

$$G_y = H_1 - H_2 - H_3 + H_4$$

$$G_z = H_1 + H_2 - H_3 - H_4$$

din care ultimile trei se transformă ca și orbitalele atomice $2p_x$, $2p_y$ și $2p_z$. Normarea lor implică cunoașterea orbitalelor de suprapunere între orbitalele atomice $2p$.

În cazul metanului cu simetrie înaltă, normarea se poate face prin inspecție. Ne așteptăm ca fiecare funcție să aibă forma $C_1H_1 + C_2H_2 + C_3H_3 + C_4H_4$. Spre a se transforma o funcție G_s ca orbitala atomică $1s$ trebuie să avem $C_1 = C_2 = C_3 = C_4$. Spre a se transforma ca orbitala atomică $2p_x$, funcția G_x trebuie să aibă un nod în planul yz, adică $C_1 = C_3 = -C_2 = -C_4$. Similar G_y și G_z trebuie să aibă noduri în planele xz și xy respectiv. Funcțiile G_x, G_y, G_z se numesc *orbitale de grup*. Ecuațiile de mai sus se pot scrie:

$$\frac{1}{2}\,[H_1H_2H_3H_4]\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \end{bmatrix} = [G_sG_xG_yG_z] \qquad (2.12)$$

Factorul 1/2 este factor de normare considerînd orbitalele atomice ortogonale. Matricea 4×4 este unitară. Se pot forma acum patru orbitale moleculare:

$$\begin{aligned} 2a_1 &= \Phi_{2s} + \lambda_s G_s \\ t_x &= \Phi_{2p_x} + \lambda_x G_x \\ t_y &= \Phi_{2p_y} + \lambda_y G_y \\ t_z &= \Phi_{2p_z} + \lambda_z G_z \end{aligned} \qquad (2.13)$$

Parametrii $|\lambda|$ se determină variațional. Fiecare orbitală moleculară este o funcție de cinci centre. Fiecare orbitală moleculară este asociată cu o energie orbitală care după teorema lui Koopman este o aproximație a potențialului de ionizare al moleculei, fără a fi în relație directă cu aceste proprietăți.

Aplicînd transformarea inversă celei din (2.12) orbitalelor moleculare (2.13) se obțin (omițînd factorul 1/2) funcțiile:

$$E_1=2a_1+t_x+t_y+t_z$$

$$E_2=2a_1-t_x-t_y+t_z$$

$$E_3=2a_1+t_x-t_y-t_z$$

$$E_4=2a_1-t_x+t_y-t_z$$

Aceste funcții sînt reductibile, suma lor fiind A_1+T_2. Ele se transformă ca și H_1, H_2, H_3 și H_4, aliniate cu legăturile C—H, sînt echivalente, adică se transformă una în alta sub operațiile de simetrie ale grupului și se numesc *orbitale echivalente*. Ele prezintă o serie de avantaje. Prima orbitală echivalentă se poate dezvolta astfel:

$$E_1=\Phi_{2s}+\Phi_{2p_x}+\Phi_{2p_y}+\Phi_{2p_z}+(\lambda_s+\lambda_x+\lambda_y+\lambda_z)H_1+$$
$$+(\lambda_s-\lambda_x-\lambda_y+\lambda_z)H_2+(\lambda_s+\lambda_x-\lambda_y-\lambda_z)H_3+(\lambda_s-\lambda_x+\lambda_y-\lambda_z)H_4$$

Celelate funcții sînt asemănătoare, cu excepția unor semne. Dacă admitem că toți coeficienții sînt egali, cele patru orbitale echivalente se reduc la patru funcții bicentrice:

$$\psi_1=t_1+\lambda H_1 \qquad \psi_3=t_3+\lambda H_3$$
$$\psi_2=t_2+\lambda H_2 \qquad \psi_4=t_4+\lambda H_4 \tag{2.14}$$

unde:

$$\lambda_s=\lambda_x=\lambda_y=\lambda_z=\frac{1}{2}\lambda \quad \text{și}$$

$$t_1=\Phi_{2s}+\Phi_{2p_x}+\Phi_{2p_y}+\Phi_{2p_z}$$
$$t_2=\Phi_{2s}-\Phi_{2p_x}-\Phi_{2p_y}+\Phi_{2p_z} \tag{2.15}$$
$$t_3=\Phi_{2s}+\Phi_{2p_x}-\Phi_{2p_y}-\Phi_{2p_z}$$
$$t_4=\Phi_{2s}-\Phi_{2p_x}+\Phi_{2p_y}-\Phi_{2p_z}$$

Funcțile (2.14) se numesc *orbitale de legătură*, iar orbitalele (2.15) se numesc *hibride tetraedice* sau sp^3. Orbitalele hibride sp^3 se pot obține prin aplicarea matricei de transformare (2.12) la orbitalele $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ ale carbonului. Aceste orbitale formează o bază pentru o reprezentare reductibilă A_1+T_2.

Olear i [17] a făcut un calcul variațional pentru metan, construind orbitale moleculare ca o combinație liniară de orbitale de legătură, definite în relația (2.14). Orbitalele de legătură au fost construite din orbitale de tip Slater. Orbitala atomică $1s$ a carbonului nu a fost amestecată cu celelalte. Menționăm că orbitalele moleculare de legătură ψ_1, ψ_2, ψ_3, ψ_4

sînt localizate cîte una pentru fiecare legătură C—H. Funcția de undă totală este construită deci din următoarele orbitale moleculare:

$$1a_1 = 1s(C)$$

$$2a_1 = \frac{1}{2}(1-3\Delta)^{-1/2}(\psi_1+\psi_2+\psi_3+\psi_4)$$

$$t_x = \frac{1}{2}(1-\Delta)^{-1/2}(\psi_1+\psi_2-\psi_3-\psi_4)$$

$$t_y = \frac{1}{2}(1-\Delta)^{-1/2}(\psi_1-\psi_2+\psi_3-\psi_4)$$

$$t_z = \frac{1}{2}(1-\Delta)^{-1/2}(\psi_1-\psi_2-\psi_3+\psi_4)$$

unde $\Delta = \langle\psi_1 | \psi_2\rangle$. Funcția $2a_1$ este nedegenerată și de simetrie A, funcțiile t_x, t_y și t_z sînt degenerate și de simetrie T. Funcția de undă totală este:

$$\psi = A(1s(C)^2(2a_1)^2(t_x)^2(t_y)^2(t_z)^2$$

unde A este simbolul de antisimetrizare. Din tabelul de caractere ale grupului, se poate constata că aceasta este o stare $^1A_1$, ca orice configurație complet ocupată. Fiecare orbitală de legătură normată a fost scrisă ca o combinație liniară între o orbitală hibridă a carbonului și orbitala atomică 1s corespunzătoare a hidrogenului

$$\psi = N(\varphi_C + \varphi_H)$$

Orbitalele hibride ale carbonului au fost obținute din orbitalele atomice 2s și 2p de tip Slater în care funcția 2s este ortogonalizată cu orbitala 1s (C). În acest mod toate orbitalele moleculare sînt ortogonalizate cu excepția lui $\lambda\varphi_H$ din $2a_1$ cu 1s(C) al căror efect este slab din cauza suprapunerii neglijabile.

Tabelul 2.18

Energiile și exponenții pentru orbitale de legătură bicentrice

R(Å)	ζC	ζH	E u.a (totală)
0,9	1,59	0,3	−40,036
1,1	1,45	0,41	−40,122
1,3	1,57	0,78	−40,030

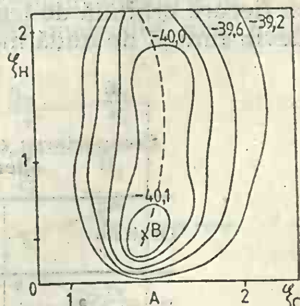


Fig. 2.58. Suprafața energiei la $R = 1,1$ Å, funcție de ξ_C și ξ_H.

Energia E asociată cu funcția ψ este funcție de parametrul λ (pe lîngă exponenții din orbitalele atomice ξ_C și ξ_H). Această energie se minimizează în raport cu acesta. Exponenții orbitalelor Slater se optimizează la trei valori diferite ale lungimii legăturilor, 0,9; 1,1 și 1,3 Å).

Exponenții ξ_C au variat de la 1 la 2, ξ_H de la 0 la 2 și ξ_{2s} și ξ_{2p} au fost luați egali. Pentru exponentul lui 1s (C) s-a luat valorarea Slater 5,7.

Suprafața energiei funcție de ξ_C și ξ_H este dată în figura 2.58.

Diferitele funcții de undă totale pentru cele trei distanțe sînt:

$R=0,9$ Å $\quad \psi=0,8682(\varphi_C+0,3211\varphi_H)$

$R=1,1$ Å $\quad \psi=0,8512(\varphi_C+0,2876\varphi_H)$

$R=1,3$ Å $\quad \psi=0,7664(\varphi_C+0,4324\varphi_H)$

Energiile și exponenții pentru orbitale bicentrice sînt dați în tabelul 2.18. Integralele bicentrice și tricentrice de penetrație au fost calculate exact. Integralele policentrice au fost evaluate prin aproximația lui Mulliken:

$$\varphi_a\varphi_b \approx \frac{1}{2}\int_{\varphi_a\varphi_b}[\varphi_a^2+\varphi_b^2]$$

unde φ_a și φ_b sînt fie orbitalele hibride sp^3 ale atomului de carbon, ori orbitalele atomice pure 1s ale hidrogenului.

Distanța de echilibru a fost calculată folosind expresia lui Morse:

$$E=E_0+D(1-e^{-a(r-r_e)})^2$$

unde

$$E^0=-40,1263 \text{ u.a.}, \quad a=2,0379 \text{ Å}^{-1}$$

$$D=0,63 \text{ u.a.}, \quad r_e=1,0575 \text{ Å}$$

și D este energia de disociere. Valorile lui E, a, r_e sînt acelea care satisfac energia calculată. Lungimea legăturii calculate astfel este 1,058 Å.

Graficul arată că pentru $\xi_H=0,2$ este mult deplasat ca o contribuție remarcabilă a orbitalei 1s a hidrogenului.

Punînd coeficienții λ ai fiecărei orbitale atomice 1s a hidrogenului în fiecare orbitală de legătură egal cu zero, funcțiile de undă ale lui Oleari devin funcții de undă monocentrice.

Tabelul 2.19

Comportarea orbitalelor atomice ale C și H sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului D_{2d}

Orbitale	E	C_2	$2S_4$	$2C_2'$	$2\sigma_d$	Reprezentarea
Patru hidrogeni	4	0	0	0	2	a_1+e+b_2
$2s$ (C)	1	1	1	1	1	a_1
$2p_z$ (C)	1	1	−1	−1	1	b_2
$2p_x$(C), $2p_y$(C)	2	−2	0	0	0	e

Într-o imagine simplistă, orbitalele $2s$, $2p_x$, $2p_y$ și $2p_z$ ale carbonului și orbitalele $1s$ ale celor patru atomi de hidrogen iau parte la formarea legăturilor. Diagrama nivelelor energetice (fig. 2.59) se poate realiza ușor,

ținînd seama de proprietățile de simetrie ale orbitalelor (tabelul 2.19). Distribuția celor opt electroni de valență este:

$$(\sigma_s)^2(\sigma_x)^2(\sigma_y)^2(\sigma_z)^2$$

Suprapunerea orbitalei $2p_z$ a carbonului cu orbitalele s ale atomilor de hidrogen se prezintă în figura 2.60. Chiar această figură sugerează faptul că orbitalele sp ale oxigenului formează, în interacția cu orbitalele $1s$ ale celor 4 hidrogeni, trei orbitale echivalente σ de legătură și trei orbitale σ^* de antilegătură.

Ionii complecși NH_4^+ și BH_4^- care sînt izoelectronici cu CH_4 au o configurație electronică similară.

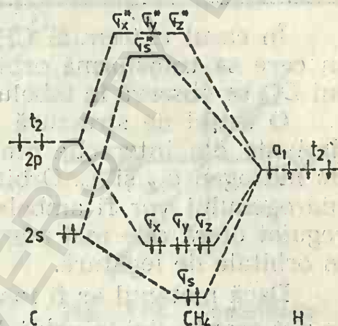


Fig. 2.59. Diagrama nivelelor energetice ale CH_4.

Ținînd seama de cele de mai sus, precum și de modul în care se transformă orbitalele atomice sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului T_d din tabelul (2.17) și de faptul că la aplatizarea tetraedrului are loc tranziția:

$$T_d \rightarrow D_{2d} \rightarrow D_{4h}$$

să vedem cum evoluează diagrama orbitalelor moleculare în cursul acestei schimbări.

Deci, forma intermediară în acest proces aparține grupului D_{2d}. Comportarea orbitalelor de legătură sub acțiunea operațiilor grupului respectiv, se observă în tabelul 2.19. Comparînd cele două tabele menționate, se observă că reprezentarea t_2 în grupul tetraedric devine $e+b_2$ în grupul D_{2d}. Deoarece, atomii de hidrogen se apropie de planul xy și scad în direcția z este rezonabil să presupunem că integralele de rezonanță pentru interacția e a carbonului și orbitalele hidrogenului vor crește, însă integrala de suprapunere de tipul b_2, va descrește (aceste integrale sînt desigur identice în T_d). Efectul distorsiunii asupra nivelelor energetice ale moleculei sînt date calitativ în figura 2.61.

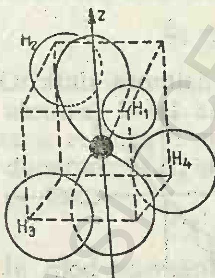


Fig. 2.60. Suprapunerea orbitalei $2p_z$ a carbonului cu orbitalele $1s$ ale hidrogenilor în CH_4.

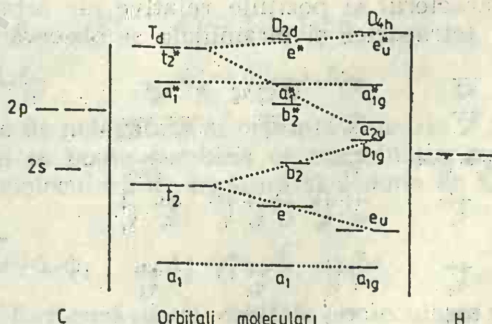


Fig. 2.61. Efectul distorsiunii moleculei de metan de la tetraedrică la plană.

Tabelul 2.20

Proprietățile de transformare ale orbitalelor carbonului și hidrogenului sub acțiunea operațiilor din grupul D_{4h}

Orbitale	E	C_2	$2C_4$	$2C_2'$	$2C_2''$	i	σ_h	$2S_4$	$2\sigma_v'$	$2\sigma_v''$	Simetrie
Hidrogenii	4	0	0	2	0	0	4	0	2	0	$a_{1g}+e_u+b_{1g}$
$2s(C)$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	a_{1g}
$2p_z(C)$	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	a_{2u}
$2p_x(C), 2p_y(C)$	2	−2	0	0	0	−2	2	0	0	0	e_u

În cazul extrem al CH_4 plan, molecula aparține grupului D_{4h}. Modul în care se transformă orbitalele atomice sub acțiunea operațiilor grupului D_{4h} se observă în tabelul 2.20.

O astfel de structură își datorește stabilitatea numai la trei legături derivate din interacția dintre orbitalele carbonului și orbitalele atomilor de hidrogen a_{1g} și e_u. Orbitala carbonului $2p_z(a_{2u})$ și orbitala moleculară a hidrogenului vor fi ambele de nelegătură. Deci conformația de tetraedru regulat oferă cele mai mari posibilități pentru acomodarea a opt electroni în orbitale de legătură.

Dacă metanul ar fi ionizat CH_4^+ ceilalți șapte electroni care au rămas se pot aranja, doi în orbitala a_1 cu energia cea mai joasă și cinci electroni în orbitalele t_2.

Popularea electronică în orbitalele t_2 nu este identică pentru fiecare orbitală. Orbitalele t_2 din grupul T_d sînt echivalente. Această situație anormală se rezolvă prin distorsionarea moleculei care dobîndește o simetrie mai joasă (Efect Jahn-Teller), în care orbitalele t_2 nu mai sînt în continuare degenerate. Acesta este cazul pentru CH_4^+ plat. În acest caz, electronii se pot acomoda (în orbitale cu putere de legătură mai scăzută), astfel, a_1^2, e^4, b_2^1. Modul în care se aplatizează CH_4^+ depinde de mărimea relativă a integralelor de rezonanță e și b_2 pentru diferite unghiuri și de efecte de corelație a repulsiei electronice etc.

Caracterul și pozițiile relative ale orbitalelor unor molecule liniare, curbe, tetraedrice și piramidale se observă în figura 2.62. Se observă că

Fig. 2.62. Diagrama și ocuparea nivelelor energetice ale moleculelor liniare, triunghiulare, tetraedrice și piramidale.

Fig. 2.63. Orbitale atomice ale halogenilor în simetria D_{4h}.

orbitalele de legătură în aceste substanțe nu sînt orbitale π. Se observă că numărul orbitalelor moleculare σ crește pe măsură ce al orbitalelor π scade cînd trecem de la molecule liniare la tetraedrice. Molecula piramidală are același număr de orbitale σ ca și cele în lanțuri curbe dar mai posedă o orbitală σ în locul uneia π.

2.6.2. Structura tetrafluorurii de xenon

Molecula XeF_4 aparține grupului punctual D_{4h}. Pentru patru orbitale atomice ale fluorului de tip p care participă la legăturile σ se alege următorul aranjament (fig. 2.63) în acord cu simetria D_{4h}.

Cele patru orbitale moleculare se pot scrie:

$$\phi_1 = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4)$$

$$\phi_3 = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4)$$

$$\phi_4 = \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4)$$

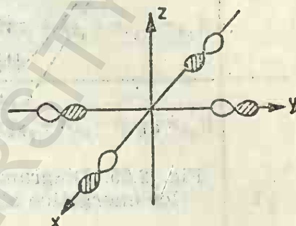


Fig. 2.64. Combinația liniară Φ_3.

O orbitală, ca de exemplu ϕ_3, are următoarea amplasare a orbitalelor atomice ale halogenilor (fig. 2.64). Totodată figura 2.63 reprezintă și combinația liniară ϕ_1.

Ținînd seama de orbitalele atomice ale xenonului se poate observa că, de pildă, combinația liniară ϕ_2 și ϕ_3 se poate combina cu orbitalele $5p_x$ și $5p_y$ ale xenonului, pentru a da naștere la două orbitale moleculare de legătură și două de antilegătură care, ținînd seama de sistemul de caractere ale reprezentărilor ireductibile ale grupului D_{4h}, se observă că aparțin reprezentării ireductibile E. Orbitalele moleculare sînt:

$$E \quad \psi_2 \sim 5p_x + \lambda_2\phi_2 \qquad E^* \quad \psi_2^* \sim \phi_2 - \lambda_2 5p_x$$

$$\psi_3 \sim 5p_y + \lambda_3\phi_3 \qquad \psi_3^* \sim \phi_3 - \lambda_3 5p_y$$

Orbitala atomică $5p_z$ este de nelegătură și prezintă simetria A_{2u}. Orbitala atomică $5s$ al xenonului se poate combina cu combinația liniară ϕ_1 pentru a rezulta o orbitală moleculară de legătură și a doua de antilegătură de simetrie A_g și A_g^*:

$$A_g{:}\ \psi_1 \sim 5s + \lambda_1\phi_1 \qquad A_g^* \quad \psi_1^* \sim \phi_1 - \lambda_1 5s$$

În mod asemănător se formează două orbitale moleculare monodimensionale de simetrie A_g și B_g prin interacția orbitalelor atomice $5d$ ale xenonului cu combinațiile liniare ale orbitalelor fluorului:

$$A_g : \psi_4 \sim 4d_{z^2} + \lambda_4\varphi_1 \qquad A_g^* : \psi_4^* \sim \varphi_1 - \lambda_4 4d_{z^2}$$

$$B_g : \psi_5 \sim 4d_{x^2-y^2} + \lambda_5\varphi_4 \qquad B_g^* : \psi_5^* \sim \varphi_4 - \lambda_5 4d_{x^2-y^2}$$

Schema nivelelor energetice se poate prezenta ca în figura 2.65.

În această schemă se presupune că orbitalele moleculare A_g și B_g care rezultă din interacția cu orbitalele atomice $4d$ sînt practic degenerate. Dacă se neglijează interacția orbitalelor atomice $4d$ ale xenonului și combinațiile liniare, atunci rezultă o simetrie octaedrică. Nu se formează o combinație liniară cu orbitala atomică $5p_z$ fiindcă funcția este

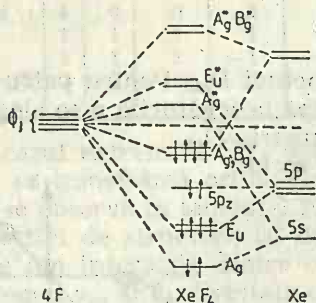


Fig. 2.65. Diagrama nivelelor energetice ale XeF_4.

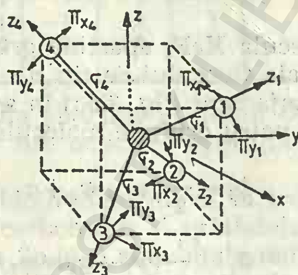


Fig. 2.66. Orientarea orbitalelor ClO_4^-.

antisimetrică în raport cu planul moleculei. În afară de dubletul neparticipant din orbitala atomică $5p_z$, orbitala moleculară A_g ocupată este de asemenea o orbitală atomică $5s$ esențial localizată pe atomul de xenon și trebuie considerate ca o pereche de electroni neparticipanți. Se observă, din figura 2.65, faptul că luînd în considerare intervenția orbitalelor atomice ale xenonului $4d$ se obține o stabilizare a moleculei, deoarece toți electronii se acomodează în acest fel în orbitale moleculare de legătură, ceea ce nu ar fi cazul fără participarea orbitalelor $4d$ ale xenonului la formarea orbitalelor moleculare.

2.6.3. Structura ionului ClO_4^-

Se admite că electronii din păturile interne ale atomilor nu sînt afectați de formarea legăturilor [18]. Nucleii și acești electroni interiori formează un nucleu efectiv în cîmpul căruia se găsesc electronii orbitalelor moleculare. Se consideră numai orbitalele atomice $3s$ și $3p$ ale clorului și orbitalele $2p$ ale oxigenului.

În acest caz trebuie plasați 24 de electroni în orbitalele moleculare. Structura ionului aparține grupului punctual tetraedric T_d. În figura 2.66 se observă orientarea orbitalelor. Cosinușii directori ai orbitalei ψ_1 a oxigenului *1* sînt: $\sigma_1\left(-\frac{1}{\sqrt{3}},\ -\frac{1}{\sqrt{3}},\ -\frac{1}{\sqrt{3}}\right)$, $\pi_{x1}\left(\frac{1}{\sqrt{6}},\ -\sqrt{\frac{2}{3}},\ \frac{1}{\sqrt{6}}\right)$, $\pi_{y1}\left(\frac{1}{\sqrt{2}},\ 0,\ -\frac{1}{\sqrt{2}}\right)$.

Cosinușii directori ai altor oxigeni se obțin din aceștia, prin acțiunea axelor binare ale T_d care coincid cu axele x, y, z. Orbitalele atomului central sînt definite în raport cu axele tetraedrului.

Combinațiile orbitalelor atomice ale ClO_4^- Simetrie T_d

Orbitale Cl	Orbitale oxigen σ	Orbitale oxigen π	T_d
s	$1/2(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4)$		A_1
d_{z^2}		$\left(\frac{1}{4}\right)[(\pi_{x_1}+\pi_{x_2}+\pi_{x_3}+\pi_{x_4})-3^{\frac{1}{2}}(\pi_{y_1}+\pi_{y_2}+\pi_{y_3}+\pi_{y_4})]$	E
$d_{x^2-y^2}$		$\left(\frac{1}{4}\right)[(\pi_{y_1}+\pi_{y_2}+\pi_{y_3}+\pi_{y_4})+3^{\frac{1}{2}}(\pi_{x_1}+\pi_{x_2}+\pi_{x_3}+\pi_{x_4})]$	
$p_x,\ d_{yz}$	$\frac{1}{2}(\sigma_1+\sigma_3-\sigma_2-\sigma_4)$	$\left(\frac{1}{4}\right)[(\pi_{x_4}+\pi_{x_2}-\pi_{x_1}-\pi_{x_3})+3^{\frac{1}{2}}(\pi_{y_4}+\pi_{y_2}-\pi_{y_1}-\pi_{y_3})]$	
$p_y,\ d_{zx}$	$\frac{1}{2}(\sigma_1+\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4)$	$\left(\frac{1}{2}\right)[\pi_{x_1}+\pi_{x_2}-\pi_{x_3}-\pi_{x_4}]$	T_2
$p_z,\ d_{xy}$	$\frac{1}{2}(\sigma_1+\sigma_4-\sigma_2-\sigma_3)$	$\left(\frac{1}{4}\right)[(\pi_{x_3}+\pi_{x_2}-\pi_{x_1}-\pi_{x_4})+3^{\frac{1}{2}}(\pi_{y_4}+\pi_{y_1}-\pi_{y_2}-\pi_{y_3})]$	
		$\left(\frac{1}{4}\right)[(\pi_{y_2}+\pi_{y_4}-\pi_{y_3}-\pi_{y_1})+3^{\frac{1}{2}}(\pi_{x_1}+\pi_{x_3}-\pi_{x_2}-\pi_{x_4})]$	
		$\left(\frac{1}{2}\right)[\pi_{y_1}+\pi_{y_2}-\pi_{y_3}-\pi_{y_4}]$	T_1
		$\left(\frac{1}{4}\right)[(\pi_{y_2}+\pi_{y_3}-\pi_{y_1}-\pi_{y_4})+3^{\frac{1}{2}}(\pi_{x_3}+\pi_{x_3}-\pi_{x_1}-\pi_{x_4})]$	

Pentru formarea orbitalelor moleculare trebuie ca orbitalele atomice (ale atomilor echivalenți) să aparțină la aceeași reprezentare ireductibilă a grupului T_d. Orbitalele atomice și orbitalele moleculare, împreună cu reprezentările ireductibile cărora aparțin, sînt trecute în tabelul 2.21, pentru un ion de tipul ClO_4^-. Combinațiile liniare ale orbitalelor oxigenului sînt considerate normate și suprapunerea funcțiilor de undă ale oxigenului neglijate, ținînd seama de aspectul calitativ al acestei discuții.

Calculul energiei orbitalelor moleculare și evaluarea coeficienților orbitalelor atomice și a setului de orbitale atomice din tabelul 2.21 în orbitalele moleculare finale cere rezolvarea determinanților seculari (cîte unul pentru fiecare reprezentare ireductibilă), de forma:

$$|H_{ij}-G_{ij}\varepsilon|=0$$

unde H_{ij} are semnificația obișnuită, iar G_{ij} este integrala de suprapunere grupală. Se observă din tabelul 2.21 că vom avea determinanți de ordinul doi pentru reprezentările A_1 și E și de ordinul 4 pentru reprezentarea T_2.

Orbitalele de simetrie T_1 sînt de nelegătură și se determină din considerații de simetrie. Se neglijează orbitalele de simetrie E.

Valorile H_{ii} (energia unui electron în orbitala i în cîmpul scheletului nuclear și al celorlalți electroni care au rămas) se estimează din potențialele de ionizare ale stărilor de valență, iar pentru oxigen din energiile

Tabelul 2.22

Valorile G_{ij} și relații cu S_{ij} pentru ClO_4^-

Relații	Valori
$G_{T_2}(p, \sigma)=(2/\sqrt{3})S(p\sigma,p\sigma)$	0,33
$G_{T_2}(p, \pi)= =-(2\sqrt{2}/\sqrt{3})S(p\pi, p\pi)$	−0,26
$G_{A_1}(s, \sigma)=2S(s, p\sigma)$	0,56

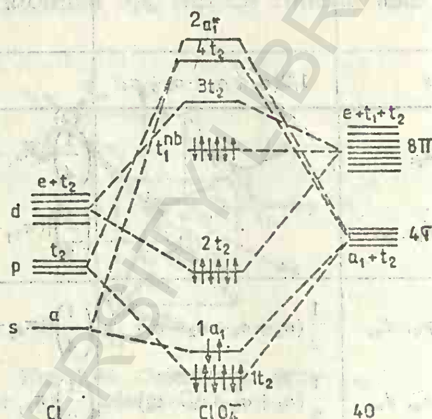


Fig. 2.67. Diagrama nivelelor energetice în ClO_4^-.

de ionizare ale unor compuși anorganici în care sarcina formală a oxigenului se estimează a fi vecină cu 1/2.

Valorile H_{ij} au fost luate proporționale cu integralele de suprapunere corespunzătoare, conform relației:

$$H_{ij}=F_xG(ij)(H_{ii}+H_{jj})1/2$$

unde $G(ij)$ sînt integrale grupale ca de exemplu:

$$\int 4s(\text{Cl})\cdot\frac{1}{2}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4)d\tau=G_{A1}(s, \sigma)$$

Acestea se obțin ca funcție de integralele de suprapunere σ și π diatomice, exprimînd orbitalele atomului central ca o combinație liniară de orbitale echivalente orientate relativ la axele atomilor de oxigen.

Relațiile între G_{ij} și S_{ij} precum și valorile respective sînt date în tabelul 2.22. Setul de funcții atomice analitice a fost construit într-un mod original. Valorile lui F_x au fost: $F_\sigma=1{,}67$ și $F_\pi=2{,}00$.

Cu simplificările de mai sus se pot rezolva determinanții seculari și se pot trasa energiile orbitalelor moleculare din figura 2.67.

Se observă că există patru orbitale t_2 (de trei ori degenerate fiecare). Orbitala $1t_2$ este puternic de legătură, $2t_2$ slab de legătură, iar $3t_2$ și $4t_2$ de antilegătură. Mai există două orbitale, una de legătură ($1a_1$) și una de antilegătură ($2a_1$). În sfîrșit, există o orbitală moleculară de nelegătură a oxigenului, t_1.

Starea fundamentală a ionului este:

$$(1t_2)^6(1a_1)^2(2t_2)^6(t_1)^6$$

de simetrie A_1. O stare excitată se obține promovînd un electron din orbitalele de nelegătură t_1 în orbitalele $3t_2$. O astfel de excitare:

$$(1t_2)^6(1a_1)^2(2t_2)^6(t_1)^6 \rightarrow (1t_2)^6(1a_1)^2(2t_2)^6(t_1)^5(3t_2)^1$$

dă naștere la patru stări de simetrie A_2, E, T_1 și T_2 (stări de singlet și triplet). S-au găsit numai stări de singlet. Pentru simetria T_d este permisă numai tranziția $A_1 \rightarrow T_2$ ca o radiație dipolică. În cazul ionului ClO_4^- această tranziție se observă la 6 eV, iar valoarea calculată este la 5,25 eV. Acordul se obține din valorile lui H_{ii} și F_x care în anumite limite se pot schimba.

2.6.4. Structura ionului I_5^-

Metoda LCAO-MO în aproximația Hückel se aplică aproape exclusiv sistemelor de electroni π. Tratarea sistemelor σ prin „metodele HMO generalizate" se face înlocuind orbitalele atomice ϕ_μ cu un alt set de funcții de bază numit *orbitale de legătură* φ_j.

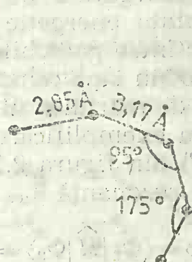


Fig. 2.68. Structura ionului $[(CH_3)_4N]I_5$.

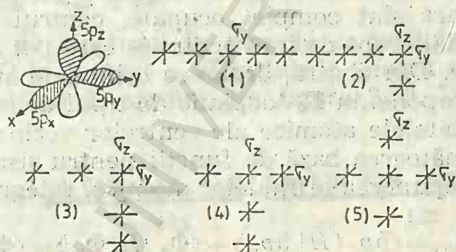


Fig. 2.69. Structuri posibile pentru I_5^-.

Analiza cu raze X a pentaiodurii de tetrametilamoniu $[(CH_3)_4N]I_5$ arată că ionul I_5^- are structura din figura 2.68.

Orbitala $5s$ se consideră că nu intervine în formarea legăturii lor, cum rezultă din date spectroscopice. Rămîn cîte 5 electroni $5p$ ai iodului, la care se adaugă o sarcină a ionului, deci un total de 26 electroni. Luăm în considerare structurile posibile din figura 2.69.

Tabelul 2.23

Ocuparea cu electroni a orbitalelor I_5^-

Sistem	Număr de ocupare				
	$n_{x,\mu}$	$n_{y,\mu}$	$n_{z,\mu}$	σ_y	σ_z
1	5·2=10	0	5·2=10	6	0
2	5·2=10	2	3·2= 6	6	2
3	5·2=10	2·2=4	2·2= 4	4	4
4	5·2=10	2·2=4	2·2= 4	4	4
5	5·2=10	2·2=4	2·2= 4	4	4

Perechile neparticipante ocupă orbitalele de nelegătură $n_{x,\mu}$; $n_{y,\mu}$, $n_{z,\mu}$, ale atomilor μ, iar orbitalele moleculare σ delocalizate ocupă orbitalele $\sigma_{y,J}$ și $\sigma_{z,J}$ care pot fi formate din orbitalele atomice delocalizate $5p_y$ sau $5p_z$ ale atomilor de iod.

Pentru aranjamentele posibile (*1*)—(*5*) se obțin numerele de ocupare ale orbitalelor din tabelul 2.23. Trebuie să arătăm, folosind o aproximație adecvată HMO, că sistemul cel mai stabil este (*3*) în acord cu datele experimentale. Energia totală E_G este suma energiei perechilor neparticipante E_π și a celor σ, adică E_σ. Energia unui electron într-o orbitală atomică $5p$ este:

$$\alpha_\mu = < 5p_\mu |\hat{H}| 5p_\mu > = < \phi_\mu |\hat{H}| \phi_\mu > \equiv \alpha$$

Dacă orbitala atomică $\phi_{n,\mu}$ este ocupată cu Z_n electroni, $E_n = Z_n\alpha$. Pentru electronii π_x, π_y și π_z se face combinația liniară:

$$\pi_J = \sum_\mu C_{J\mu}\phi_{n,\mu}$$

Dacă toate nivelele de legătură și cele de antilegătură de orbitale moleculare sînt complet ocupate, centrul de greutate energetic se păstrează indiferent de interacțiunile care pot avea loc între perechile neparticipante. Din contră, deoarece orbitalele atomice σ nu sînt complet ocupate, componenta E_σ depinde de tipul de legare și de mărimea interacției între orbitalele atomice ale centrelor vecine. Pentru exemplificare să alegem următoarea bază de funcții pentru sistemul (*2*) din figura 2.70. Pentru suprapunerea orbitalelor atomice, integralele de rezonanță $\beta_{\mu\nu}$ sînt:

$$\beta_{\mu\nu} = \langle 5p_\mu |\hat{H}| 5p_\nu \rangle = \langle \Phi_\mu |\hat{H}| \Phi_\nu \rangle = \langle \Phi_1 |\hat{H}| \Phi_2 \rangle = \langle \Phi_2 |\hat{H}| \Phi_3 \rangle =$$

$$= \langle \Phi_3 |\hat{H}| \Phi_4 \rangle = \langle \Phi_5 |\hat{H}| \Phi_6 \rangle \equiv \beta$$

și pentru orbitalele atomice ϕ_μ și $\phi_{\mu'}$, perpendiculare una cu alta în centrul μ, integralele de rezonanță sînt:

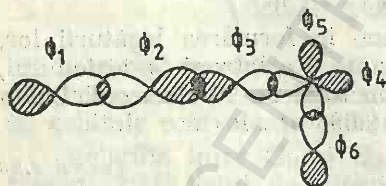


Fig. 2.70. Funcții pentru sistemul (2).

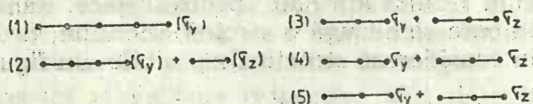


Fig. 2.71. Sisteme σ parțiale pentru I_5.

$$\beta_{\mu\mu'} = \langle \Phi_\mu |\hat{H}| \Phi_{\mu'} \rangle = \langle 5p_\mu |\hat{H}| 5p_{\mu'} \rangle = 0 ; \langle \Phi_4 |\hat{H}| \Phi_5 \rangle = 0$$

Aranjamentele (*1*) la (*5*) se pot construi din următoarele sisteme σ parțiale (fig. 2.71).

Schemele energiei orbitale (fig. 2.72) ale acestor sisteme σ parțiale se pot realiza ținînd seama de tabelele HMO și se ocupă cu electroni după principiul Aufbau, ținînd seama de numărul de electroni din tabelul 2.23.

Energia sistemelor (1)—(5)

Sistem	E_π	E_σ	E_G
(1)	20α	$6\alpha+5{,}464\beta$	$26\alpha+5{,}464\beta$
(2)	18α	$8\alpha+5{,}236\beta$	$26\alpha+5{,}236\beta$
(3)	18α	$8\alpha+5{,}656\beta$	$26\alpha+5{,}656\beta$
(4)	18α	$8\alpha+5{,}656\beta$	$26\alpha+5{,}656\beta$
(5)	18α	$8\alpha+5{,}656\beta$	$26\alpha+5{,}656\beta$

Din schemele figurii 2.72 se obțin energiile E_σ care, împreună cu energiile E_π, permit calculul energiei totale E_G din tabelul 2.24. Sistemele (*3*)—(*5*) sînt clar favorizate față de (*1*) și (*2*). Pentru a distinge între cele trei, trebuie făcut un calcul de perturbație de ordinul unu.

Pentru aceasta, ordinul de sarcină Q_μ este definit ca să reflecte popularea la centrul μ:

$$Q_\mu = Z_{n\mu} + q_\mu$$

unde $Z_{n\mu}$ reprezintă numărul de electroni în perechi neparticipante și q_μ este ordinul de sarcină HMO la centrul μ. (Din tabele pentru sistemul (*1*)—(*5*). Rezultă următoarele ordine de sarcini din figura 2.73. Deoarece

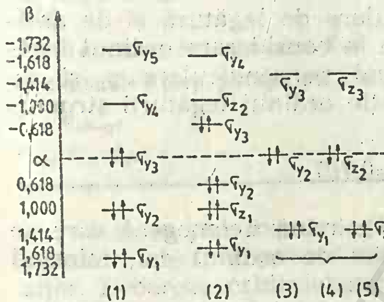


Fig. 2.72. Diagrama nivelelor energetice ale sistemului σ din I_5^-.

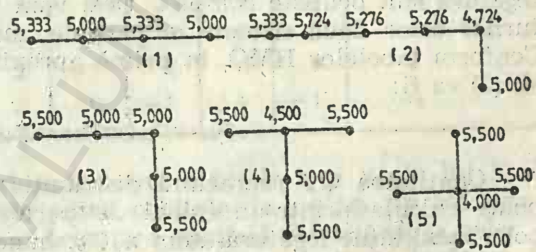


Fig. 2.73. Ordinul sarcinii pentru sistemul (1)—(5).

pentru fiecare atom de iod s-au luat în considerare numai 5 electroni *p*, sarcinile pozitive pe fiecare centru μ ajung la 5 unități. Ordin de sarcină $Q_\mu < 5$ indică o sarcină pozitivă și $Q_\mu > 5$ un exces de sarcină negativă pe centrele individuale μ. Deci putem postula un schimb corespunzător al integralelor Coulomb α_μ;

$$\delta\alpha_\mu = K(Q_\mu - 5) = h_\mu\beta \tag{2.16}$$

unde K este o constantă pozitivă nespecificată. Perturbația $\delta\alpha_\mu$ cauzează un schimb al energiei totale E_G dat de relația:

$$\delta E_G = \Sigma_\mu Q_\mu \delta\alpha_\mu$$

și deoarece $\Sigma_\mu Q_\mu = 26$, rezultă:

$$\delta E_G = K(\Sigma_\mu Q_\mu^2 - 130)$$

Deoarece suma $\Sigma_\mu Q_\mu^2$ este necesar să fie mai mare decît 130, schimbul δE_G trebuie să corespundă unei perturbaţii pozitive a sistemului, adică unei destabilizări. Dintre sistemele (3)—(5) unul trebuie să aibă energia totală E_G cea mai mică pentru care termenul $\Sigma_\mu Q_\mu^2$ este cel mai mic. Rezultă energiile E'_G corectate cu $K=-0{,}3\beta$ din tabelul 2.25.

Tabelul 2.25

Energii E'_G pentru sistemele (1)—(5)

Sistem	E_a	δE_a	E'_a
(1)	$26\alpha+5{,}464\beta$	$-1{,}600\beta$	$26\alpha+3{,}864\beta$
(2)	$26\alpha+5{,}236\beta$	$-1{,}726\beta$	$26\alpha+3{,}510\beta$
(3)	$26\alpha+5{,}656\beta$	$-1{,}650\beta$	$26\alpha+4{,}006\beta$
(4)	$26\alpha+5{,}656\beta$	$-1{,}800\beta$	$26\alpha+3{,}856\beta$
(5)	$26\alpha+5{,}656\beta$	$-2{,}100\beta$	$26\alpha+2{,}556\beta$

Acest model simplu prevede clar cea mai mare stabilitate pentru structura (3) de simetrie C_{2v} a ionului I_5^- în acord cu experienţa. Vom arăta că această teorie simplă reproduce corect lungimea legăturilor pentru cel mai stabil aranjament. Admitem din nou că perechile neparticipante nu contribuie la ordinul legăturilor, deoarece chiar dacă ar avea loc o delocalizare a lor, toate orbitalele moleculare de legătură şi de antilegătură sînt ocupate complet. Deci vom lua în considerare ordinul legăturilor celor două sisteme σ parţiale mutual perpendiculare σ_y şi σ_z. Conform tabelelor HMO, în primă aproximaţie ordinul legăturii structurii (3) va fi:

$$p_{12}=p_{23}(=p_{34}=p_{45})=0{,}707$$

Cantitatea Q_μ reprezintă distribuţia de sarcină neomogenă care se poate calcula printr-un calcul de perturbaţie de ordinul doi, folosind polarizabilităţile legătură-atom $\pi_{\mu\nu,\rho}$. În acest caz:

$$p'_{\mu\nu}=p_{\mu\nu}+\sum_\rho \pi_{\mu\nu,\rho}\, h_\rho$$

şi ţinînd seama de relaţia (2.16) se obţine:

$$p'_{\mu\nu}=p_{\mu\nu}+\sum_\rho \pi_{\mu\nu,\rho}\cdot\frac{K}{\beta}(Q_\mu-5)$$

Introducînd valorile numerice în această relaţie, obţinem:

$$p'_{12}=p_{12}+\pi_{12,1}h_1=0{,}707+(-0{,}250)(-0{,}3)(0{,}5)=0{,}745$$

$$p'_{23}=p_{23}+\pi_{23,1}h_1=0{,}707+(+0{,}250)(-0{,}3)(0{,}5)=0{,}669$$

Acest rezultat este din nou în acord cu datele experimentale care prevăd că legătura 1—2 este mai scurtă decît legătura 2—3.

2.6.5. Formarea orbitalelor moleculare π cu orbitale d și f

Pentru elementele din a doua perioadă a sistemului periodic există însă posibilitatea să se folosească și orbitale $3d$ dacă atomul central este înconjurat de liganzi acceptori de electroni. Acești liganzi polarizează orbitalele $3s$ și $3p$ care ecranează electronii $3d$ în atomul liber, astfel încît orbitalele $3d$ cîștigă o sarcină nucleară efectivă și devin mai puțin difuzi și mai puternic legați. Oxigenul este puternic electronegativ și este capabil să confere potențial de legătură orbitalelor $3d$ în atomi ca siliciu, fosfor, sulf etc.

Să examinăm proprietățile de simetrie ale acestor orbitale și a celor ale orbitalelor p ale oxigenului perpendiculare pe legătura X—O, cuprinse în tabelul 2.26.

Tabelul 2.26

Proprietățile de simetrie ale unor orbitale ce participă la legături în XO_4^-

	E	C_2	S_4	σ_d	C_3	Reprezentare
X(*s*)	1	1	1	1	1	a_1
X(*p*)	3	−1	−1	1	0	t_2
X(*d*)	5	−1	1	1	−1	$e+t_2$
Patru orbitale *p* în lungul axei *X-O*	4	0	0	2	1	a_1+t_2
Opt orbitale *p* perp. pe legătura *X-O*	8	−1	0	0	0	$e+t_1+t_2$
d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$	2	−1	2	0	0	e
d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}	3	0	−1	1	−1	t_2

Deci se pot forma legături σ folosind orbitale s și p ale lui X de simetrie a_1+t_2 împreună cu cele patru orbitale de același tip ale liganzilor. Deoarece orbitalele d au o orientare spațială diferită de a celor p, orbitalele d de simetrie t_2 probabil nu contribuie mult la legătura σ. O legătură π are un plan nodal care conține axa legăturii σ corespunzătoare. În acest sens, interacția între cele opt orbitale p ale liganzilor și orbitalele d ale lui X generează legături π.

Luarea în considerare a suprapunerilor posibile sugerează că interacțiile e vor fi mai puternice decît t_2; orbitalele t_1 ale liganzilor sînt echivalente cu perechi neparticipante.

Este de așteptat, ca și în cazul hidrurilor, ca pe măsură ce ne deplasăm spre dreapta în sistemul periodic, legătura σ să slăbească datorită creșterii slăbirii legăturii a_1. Legătura se va întări, în general, prin legătura π care va deveni mai importantă pentru existența unui anion, pe măsură ce numărul grupelor în sistemul periodic crește. Aceasta se observă în succesiunea SiO_4^{4-}, SO_4^{2-}, ClO_4^-, care arată o creștere a rezistenței la polimerizare sau chiar de a forma orice legătură covalentă cu oxigenul care ar putea desigur să se amestece cu legătura π. Există o suprafață nodală sferică la orbitale $4d$ și chiar dacă aceasta nu este exact într-o regiune critică pentru legătură, chiar existența sa sugerează că orbitalele $4d$ trebuie să fie mai puțin eficiente, la legăturile π decît orbi-

talele 3*d*. Din nou acest fapt este pus în evidență de experiență. GeO_4^{4-} și AsO_4^{3-} sînt foarte similari cu omologii lor ai siliciului și ai fosforului, însă deoarece legăturile π devin mai importante, anionii devin mai puțin stabili. Astfel, SeO_4^{2-} este un oxidant puternic (adică se reduce ușor la SeO_3^{2-}, unde numai orbitalele *p* sînt necesare pentru legături) și BrO_4^- este excepțional de dificil de preparat.

Tabelul 2.27

Sistemul de caractere al Γ_f față de operațiile grupului T_d

T_d	E	C_3	C_2	σ_d	S_4
$\Gamma(f)$	7	1	−1	1	1

Dacă se analizează proprietățile de simetrie ale orbitalelor *f* față de operațiile de simetrie ale grupului T_d se obține sistemul de caractere din tabelul 2.27.

De exemplu, reflexia într-un plan este echivalentă cu o rotație urmată de o inversie. La fel S_4 este echivalentă cu C_4i. În raport cu inversia toate orbitalele *f* sînt antisimetrice. Deci:

$$\chi_{\sigma_d}(f)=\chi_{C_2}(f)\,\chi_i(f)=(-1)(-1)=1$$

$$\chi_{S_4}(f)=\chi_{C_4}(f)\,\chi_i(f)=(-1)(-1)=1$$

Reducerea acestor reprezentări este dată de formula

$$\Gamma(f)=a_1+t_1+t_2$$

Perechile neparticipante din ionii IO_4^- și TeO_4^{2-} aparțin reprezentărilor ireductibile $e+t_1+t_2$. Deci, în principiu, cel puțin șase orbitale *f* pot fi folosite la formarea legăturilor π.

2.7. Molecule hexaatomice

2.7.1. Structura ionului B_6^{2-}

Structura hexaborurii de calciu este bazată pe octaedri B_6^{2-} legați prin legături covalente. Dacă octaedrii sînt plasați în vîrfurile unui cub, legăturile se găsesc pe laturile cubului (fig. 2.74). Această structură se repetă după cele trei dimensiuni și cationul de calciu este în centrul cubului. Legătura dintre octaedri poate fi privită ca o legătură B—B localizată folosind funcții hibride *sp* de la fiecare atom de bor, pe cînd legătura din unitățile B_6^{2-} este mai complexă.

Reprezentarea celor șase funcții hibride *sp* dirijate spre centrul octaedrului (unde nu este atom) și cele douăsprezece orbitale *p* se observă în tabelul 2.28. În cazul a șase liganzi care înconjoară un atom central, interacțiile dintre orbitalele liganzilor pot fi ignorate, însă aici această interacție este cea care ține pe cei șase atomi de bor legați împreună. Atomii sînt numerotați așa cum se observă în figura 2.75 și orbitalele *p* se disting

prin axa cu care ele sînt paralele. Orbitalele moleculare ale hibridelor *sp* sînt:

$$a_{1g} \quad \psi_1 = \frac{sp_1 + sp_2 + sp_3 + sp_4 + sp_5 + sp_6}{\sqrt{6}}$$

$$t_1 \begin{cases} \psi_2 = \dfrac{sp_1 - sp_2}{\sqrt{2}} \\ \psi_3 = \dfrac{sp_3 - sp_4}{\sqrt{2}} \\ \psi_4 = \dfrac{sp_5 - sp_6}{\sqrt{2}} \end{cases}$$

$$e_g \begin{cases} \psi_5 = \dfrac{sp_1 + sp_2}{\sqrt{3}} - \dfrac{sp_3 + sp_4 + sp_5 + sp_6}{\sqrt{12}} \\ \psi_6 = \dfrac{1}{2}(sp_3 + sp_4 - sp_5 - sp_6) \end{cases}$$

Pentru a găsi energiile acestor orbitale moleculare este necesar să distingem între suprapunerea β a liganzilor finali (ex. sp_1 și sp_2) și supra-

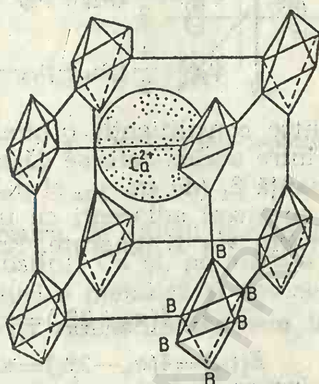


Fig. 2.74. Structura CaB_6.

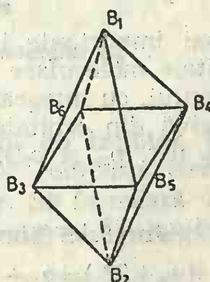


Fig. 2.75. Structura anionului B_6^{2-}

punerea pe o latură, β′ (ex. sp_1 și sp_3). Energiile orbitalelor moleculare sînt:

$$E(\psi_1) = \frac{1}{6}\{6(\alpha_{sp} + \beta + 4\beta')\} = \alpha_{sp} + \beta + 4\beta'$$

$$E(\psi_2) = E(\psi_3) = E(\psi_4) = \frac{1}{2}\{2(\alpha_{sp} - \beta)\} = \alpha_{sp} - \beta$$

$$E(\psi_5) = E(\psi_6) = \frac{1}{4}\{4(\alpha_{sp} + \beta - 2\beta')\} = \alpha_{sp} + \beta - 2\beta'$$

Tabelul 2.28

Proprietăți de simetrie ale orbitalelor borului

Orbitale	Reprezentare	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2'$	$6C_4$	i	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_v$	$6S_4$
Hibride sp	$a_{1g}+t_{1u}+e_g$	6	0	2	0	2	0	0	4	2	0
Orbitale p	$t_{1g}+t_{2g}+t_{1u}+$ $+t_{2u}$	12	0	−4	0	0	0	0	0	0	0

Orbitalele moleculare formate din orbitalele p sînt:

$$t_{1g}\begin{cases}\psi_7=\frac{1}{2}(p_{3y}-p_{4y}-p_{5x}+p_{6x})\\ \psi_8=\frac{1}{2}(p_{1x}-p_{2x}-p_{3z}+p_{4z})\\ \psi_9=\frac{1}{2}(p_{1y}-p_{2y}-p_{5z}+p_{6z})\end{cases}\qquad t_{1u}\begin{cases}\psi_{13}=\frac{1}{2}(p_{1x}+p_{2x}+p_{5x}+p_{6x})\\ \psi_{14}=\frac{1}{2}(p_{1y}+p_{2y}+p_{3y}+p_{4y})\\ \psi_{15}=\frac{1}{2}(p_{3z}+p_{4z}+p_{5z}+p_{6z})\end{cases}$$

$$t_{2g}\begin{cases}\psi_{10}=\frac{1}{2}(p_{3y}-p_{4y}+p_{5x}-p_{6x})\\ \psi_{11}=\frac{1}{2}(p_{1x}-p_{2x}+p_{3z}-p_{4z})\\ \psi_{12}=\frac{1}{2}(p_{1y}-p_{2y}+p_{5z}-p_{6z})\end{cases}\qquad t_{2u}\begin{cases}\psi_{16}=\frac{1}{2}(p_{1x}+p_{2x}-p_{5x}-p_{6x})\\ \psi_{17}=\frac{1}{2}(p_{1y}+p_{2y}-p_{3y}-p_{4y})\\ \psi_{18}=\frac{1}{2}(p_{3z}+p_{4z}-p_{5z}-p_{6z})\end{cases}$$

Cele mai importante interacții între constituenții orbitalelor p ale acestor orbitale moleculare vor fi: a) între acelea care se găsesc pe laturile hexagonului, cu integrale de rezonanță β_1 (de ex. p_{1x} și p_{3z}) și b) acelea care derivă din orbitale paralele pe atomi adiacenți cu integrale de rezonanță β_2 (ex. p_{3z} și p_{5z}). Alte interacții vor fi ignorate. Energiile vor fi deci:

$$E(t_{1g})=4(\alpha_p-2\beta_2)=\alpha_p-2\beta_2 \qquad E(t_{1u})=4(\alpha_p+2\beta_1)=\alpha_p+2\beta_1$$

$$E(t_{2g})=4(\alpha_p+2\beta_2)=\alpha_p+2\beta_2 \qquad E(t_{2u})=4(\alpha_p-2\beta_1)=\alpha_p-2\beta_1$$

Deci, se vor forma șase orbitale de legătură (t_{2g} și t_{1u}) și șase orbitale de antilegătură (t_{1g} și t_{2u}). Dacă β și β' sînt comparabile, hibridele sp vor genera însă o orbitală de legătură a_{1g}. Orbitalele moleculare ale reprezentării t_{1u} sînt formate din hibridele sp și din orbitalele p. Interacția între aceste orbitale este probabil mică, suprapunerea va duce la formarea a două noi orbitale, una mai de legătură și alta mai puțin de legătură decît fiecare din componentele lor.

Situația generală a orbitalelor este: a_{1g}, t_{1u} și t_{2g} fiind de legătură, e_g, t_{1u}, t_{2u} și t_{1g} fiind de nelegătură, situația fiind neschimbată. Sînt necesari 14 electroni pentru a ține octaedrul B_6 împreună. Fiecare atom de bor obligă un electron să formeze o legătură cu un bor dintr-un octaedru vecin, astfel încît cei șase atomi de bor pot să contribuie cu 12 electroni la legături din propriul octaedru. Fiecare unitate B_6 mai are nevoie de doi

electroni pentru a fi stabilă. Deci structura se bazează pe ionul B_6^{2-}. Anionul $B_6H_6^{2-}$ a fost preparat recent și evident are aceeași structură electronică de bază. Molecula B_6Ca este una dintre moleculele deficitare în electroni. Orbitalele moleculare ale scheletului B_6 se observă în figura 2.76.

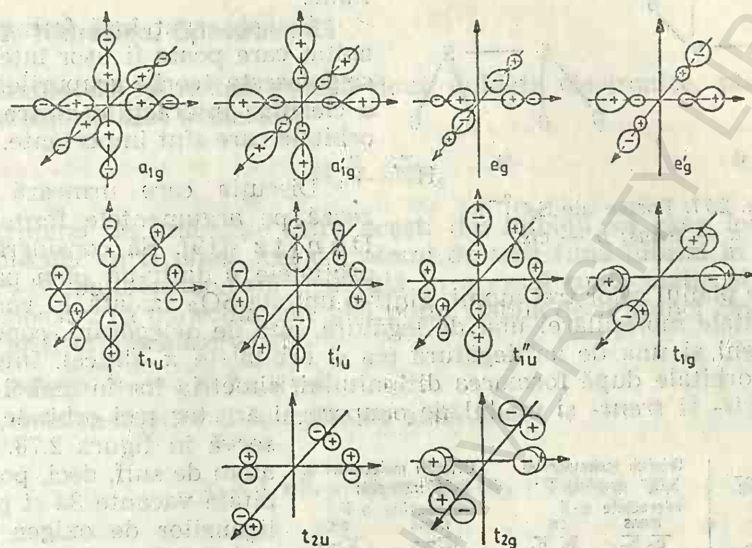


Fig. 2.76. Orbitale moleculare ale scheletului B_6^{2-}.

Hexaborura de calciu (CaB_6) este aparent un izolator. Pămînturile rare pot substitui Ca și, pe măsura substituției, compusul devine colorat, cîștigă strălucire metalică și devine conductor. Se formează un ion M^{3+}, ionul B_6^{2-} își ridică un electron într-o orbitală de antilegătură și devine B_6^{3-}.

Faptul este favorizat de energia coulombiană (Madelung) mare a cristalului însă electronii în orbitalele de antilegătură ale B_6^{2-} sînt legați foarte slab și, la o densitate electronică suficient de mare, formează o bandă de conducție. O situație similară există în bronzurile de sodiu ale wolframului. Un aspect asemănător se poate discuta pentru CaC_2, în care ionii Ca^{2+} se pot substitui prin ioni ai pămînturilor rare.

2.7.2. Structura ionului $S_2O_4^{2-}$ (*Cis* – C_{2v} și *trans* – C_{2h})

Ionul ditionit constă din două unități SO_2^- legate printr-o legătură S—S la un unghi aproximativ drept al planului fragmentelor SO_2^-. Pot fi considerate două configurații: forma *trans* în care perechile de electroni

se găsesc de partea opusă a legăturii S—S, cît mai departe posibil una de alta (fig. 2.77, C_{2h}) și forma *cis* în care toți atomii de oxigen sînt de aceeași parte a legăturii S—S (fig. 2.77, *b*, C_{2v}).

Intuitiv s-ar spune că forma *trans* ar trebui să fie cea mai stabilă deoarece aici repulsia oxigen-oxigen și, de asemenea, repulsia perechilor neparticipante sulf-sulf vor fi minime.

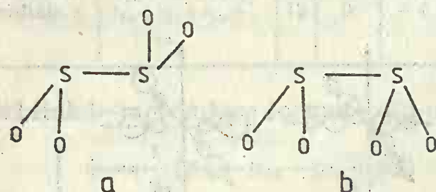


Fig. 2.77. Forme ale $S_2O_4^{2-}$: *a* — *trans*; *b* — *cis*.

S-a observat însă forma *cis*, rezultat care poate fi ușor înțeles dacă se folosește teoria grupurilor pentru a clarifica interacțiile dintre diferite orbitale care sînt importante.

Discuția care urmează se bazează pe argumentele formulate de D u n i t z [19]. Să considerăm întîi orbitalele *p* dintr-un plan perpendicular pe planul celor trei atomi, dintr-o unitate SO_2^- izolată. Ei vor genera trei orbitale moleculare: una de legătură, alta de nelegătură, concentrată pe oxigeni și una de antilegătură (ca și orbitalele π alilice). Interacțiile acestor orbitale după formarea ditionitului, simetria lor în ambele configurații *cis-* și *trans-* și modul de ocupare al acestor trei orbitale, se observă în figura 2.78. Fiecare atom de sulf, deci, poartă orbitale vacante 3*d* și prezența liganzilor de oxigen atrăgători de electroni va mări potențialul lor de legătură. Orbitalele care joacă un rol în legătură sînt acelea care se acoperă bine, cu simetrie π și în regimea legăturii S—S. O astfel de pereche (o orbitală de la fiecare atom de sulf) se găsește în planul care bisectează ambele unghiuri O—S—O (d_1s), iar cealaltă pereche se găsește într-un plan perpendicular (d_2s). Orbitalele moleculare care rezultă din suprapunerea acestor orbitale *d* se observă în figura 2.78.

Fig. 2.78. Diagrama nivelelor energetice ale $S_2O_4^{2-}$.

Orbitalele moleculare d_1 aparțin la aceeași reprezentare ca unele din orbitale moleculare π și astfel interacția între aceste orbitale este inevitabilă. În ionul *trans*, interacția între orbitalele de simetrie b_u va fi cea mai puternică, iar aceea între orbitalele a_g va fi mai mică, din cauza diferenței de energie între orbitalele care se suprapun, care este mai mare pentru a_g decît pentru b_u. Pentru aceeași rațiune interacțiunea a_1 va fi puternică în configurația *cis*, iar b_1 va fi slabă. Orbitalele a_g sau a_1 de antilegătură trebuie să găzduiască o pereche de electroni și deci confi-

gurația observată va fi aceea care conferă cea mai mare stabilitate acestora. Astfel, ionul $S_2O_4^{2-}$ *cis* va fi mai stabil decît $S_2O_4^{2-}$ *trans*. Deoarece orbitalele moleculare p, a_u, b_g sau a_2, b_2 sînt ambele de nelegătură și sînt ambele complet ocupate cu electroni, interacția orbitalei moleculare d_2 are un efect stabilizator egal asupra ambelor configurații.

2.7.3. Hidrazina. Spectrul RES

Molecula de hidrazină posedă două dublete electronice, plasate pe cei doi atomi de azot adiacenți:



$$H_2\ddot{N}—\ddot{N}H_2$$

Maximum de interacție între acești doi dubleți va avea loc atunci cînd molecula va fi plană, cei doi atomi de azot fiind hibrizi în hibridizare sp^2. Să studiem această moleculă în această conformație și de fapt vom demonstra că molecula este mai puțin stabilă decît atunci cînd atomii de azot ar fi în hibridizarea sp^3.

Să punem: $\alpha_H=\alpha$ și $\beta_{N-N}=\beta$

Nivelele energetice și funcțiile de undă sînt:

$$\varepsilon_1=\alpha+\beta, \quad \psi_1=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1+\varphi_2)$$

$$\varepsilon_2=\alpha-\beta, \quad \psi_2=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1-\varphi_2)$$

Energia sistemului π în stare fundamentală este:

$$E_0=2(\alpha+\beta)+2(\alpha-\beta)=4\alpha$$

Deci energia celor doi dubleți independenți este 4α.
În stare fundamentală sarcinile electronice π sînt:

$$q_1=2C_{11}^2=1, \qquad q_2=2C_{12}^2=1$$

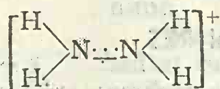
Energia de conjugare este nulă și indicele de legătură π este zero. Menționăm că sarcina electronică în stare fundamentală se obține pe baza relației: $q'_r=2\sum_i C'^2_{ir}$. Indicele de legătură π este dat de relația $l_{rs}=$ $=\sum_i n_i C'_{ir}C'_{is}$ sau în stare fundamentală $l_{rs}=2\sum_i C'_{ir}C'_{is}$. Energia de conjugare între cei doi dubleți fiind nulă și, în corelație cu aceasta, indicele de legătură fiind nul, punerea în comun a celor doi dubleți nu aduce o stabilizare de legătură.

Pe de altă parte, se știe că atomul de azot în amoniac și amine este hibridizat sp^3 în starea sa cu energie cea mai joasă.

Pentru ca atomul de azot să treacă în starea de hibridizare sp^2 trebuie să-i dăm o energie de circa 6 kcal/mol. Se observă că formula plană

considerată mai sus nu este cea corespunzătoare hidrazinei. Aceasta va consta din două grupe hibride sp^3 care se pot roti liber în jurul legăturii N—N. Acest fapt este de acord cu geometria obținută prin difracție de electroni.

Să calculăm numărul de linii RES și intensitatea relativă pentru ionul $(N_2H_4)^+$ cu formula:



Simetria acestui ion este D_{2h}.

În general, frecvența (RES) ν_E a electronului se scindează prin interacție cu n_k nuclee echivalente, cu numărul cuantic de spin I_k $\left(I_K^{\mathrm{H}} = \frac{1}{2}, I_K^{\mathrm{N}} = 1\right)$, în Z componente:

$$Z = 2n_K I_K + 1$$

În cazul unui set de nuclei echivalenți, de exemplu n_K nuclee cu spinul I_K și n'_K cu sipnul I'_K, numărul total de linii ale structurii hiperfine este $Z_G = Z \cdot Z'$.

Populația de spin pe atomul μ, în orbitala ψ_K^2, este

$$\rho_\mu = C_{K\mu}^2$$

Populația de spin în fiecare din orbitalele atomice ale sistemului π, care este ocupat cu 3 electroni π, este $\rho = 1/2$ din motive de simetrie.

Ținînd seama de cele de mai sus, numărul total de linii de structură hiperfină este:

$$Z_G = Z_N Z_H = (2n_K^N I_K^N + 1)\,(2n_K^H I_K^H + 1) = 5 \cdot 5 = 25$$

Pentru spinii nucleari 1/2 și 1, distribuția intensităților liniilor structurii hiperfine se obține din tabelul 2.29, și rezultă:

$$n_K^H = 4 \qquad 1:4:6:4:1$$

$$n_K^N = 2 \qquad 1:2:3:2:1$$

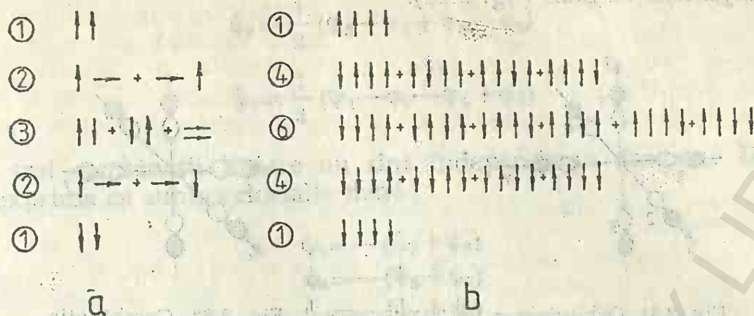
1 2 3 2 1   4 8 12 8 4   6 12 18 12 6   4 8 12 8 4   1 2 3 2 1

Tabelul 2.29

Intensitatea liniilor de structură hiperfină

n_k	H									N								
1				1		1							1	1	1			
2			1		2		1					1	2	3	2	1		
3		1		3		3		1			1	3	6	7	6	3	1	
4	1		4		6		4		1	1	4	10	16	19	16	10	4	1

Schema se obține în modul următor:



a) orientările posibile ale celor două momente ale azotului sînt date în schema *a*;
b) orientările posibile ale momentelor celor patru protoni sînt date în schema *b*.

Interacția cu constantele de cuplaj $\alpha_H=26/2=13$ Gauss și $\alpha_N=20/2=10$ Gauss, care se calculează din densitatea de spin $\rho=1/2$, duce la figura 2.79, și astfel la intensitățile:

1|2|4|3|8|6|2|12|12|4|1|8|18|8|1|4|12|12|2|6|8|3|4|2|1.

Se obține schema spectrului RES pentru ionul $N_2H_4^+$ (fig. 2.80).

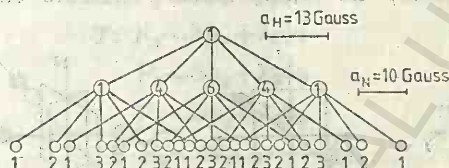


Fig. 2.79. Scindarea semnalului RES pentru $N_2H_4^+$.

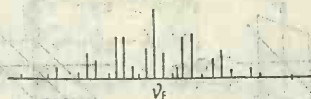


Fig. 2.80. Spectrul RES pentru $N_2H_4^+$.

Constantele de cuplaj sau scindarea unui semnal se obțin din relația:

$$\alpha_\mu = |Q|\rho_\mu = |Q|C_{K\mu}^2$$

și dacă pentru α_μ se ia o valoare experimentală, rezultă $|Q_\mu|$.

2.8. Molecule heptaatomice

2.8.1. Structura hexafluorurii de xenon

Se poate arăta că o combinație liniară de orbitale moleculare se poate deduce pe baza teoriei grupurilor și, pentru sisteme de simetrie înaltă ca XeF_6, chiar fără teoria grupurilor. Din cele șase orbitale ato-

mice p ale atomilor de fluor care participă la legăturile σ, alegem următorul aranjament ca bază (fig. 2.81).

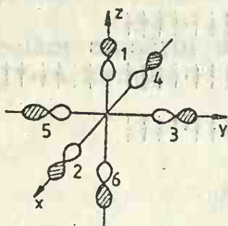


Fig. 2.81. Orbitalele σ ale fluorului.

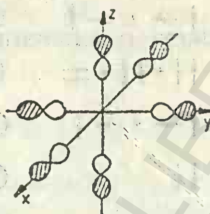
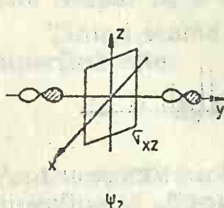


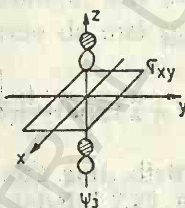
Fig. 2.82. Combinația liniară ψ_1.

Din aceste funcții de bază φ_μ formăm următoarele combinații liniare:

$$\psi_j = \sum_{\mu=1}^{6} C_{j\mu}\, \varphi_\mu \; (\varphi_1 = 2p_{x_1},\; \varphi_2 = 2p_{z_2}, \ldots)$$

care reflectă exact proprietățile de simetrie în raport cu simetria octaedrică a XeF_6. În afară de combinația total simetrică (fig. 2.82) vom considera imediat cele trei combinații liniare ψ_2, ψ_3 și ψ_4 care sînt antisimetrice în raport cu planele de simetrie σ_{xz}, σ_{xy} și σ_{yz}, și deci, în afară de sferele nodale prin centrele atomilor de fluor, fiecare trebuie să mai





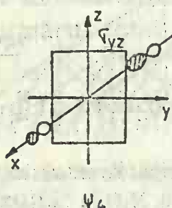


Fig. 2.83. Combinațiile liniare ψ_2, ψ_3 și ψ_4.

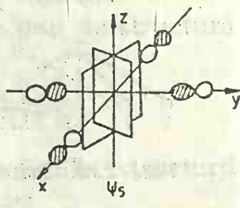


Fig. 2.84. Combinația liniară ψ_5.

conțină un plan nodal (fig. 2.83). Aceste ultime combinații diferă numai prin aranjamentul lor spațial și deci aparțin la o reprezentare de trei ori degenerată (T). Mai sînt necesare două combinații liniare (două orbitale moleculare). Acestea trebuie să conțină două plane nodale (Numărul de plane nodale crește cu energia), care trebuie în mod necesar să se intersecteze în lungul unei axe de coordonate. Există trei astfel de combinații liniare. Cea în care planele se intersectează pe direcția z (adică ψ_5) se observă în fig. 2.84. Ținînd seama de această figură, se poate scrie:

$$\psi_5 = \frac{1}{2}(\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 - \varphi_5)$$

Procedînd analog avem:

$$\psi_6=\frac{1}{2}(\varphi_3-\varphi_1+\varphi_5-\varphi_6)$$

$$\psi_7=\frac{1}{2}(\varphi_1-\varphi_2-\varphi_4+\varphi_6)$$

Aceste trei combinaţii liniare nu sînt independente deoarece fiecare se poate exprima ca suma celorlalte două:

$$\begin{aligned}\psi_5&=-(\psi_7+\psi_6)\\ \psi_6&=-(\psi_5+\psi_7)\\ \psi_7&=-(\psi_5+\psi_6)\end{aligned} \qquad (2.16)$$

Cele trei combinaţii liniare anterioare nu formează o bază ortogonală deoarece integrala $S_{ij}=-1/2$. Din aceste combinaţii liniare (2.16) alegem arbitrar două (ψ_5 şi ψ_6) care aparţin la reprezentarea dublu degenerată E. Orbitalele moleculare ψ_1 la ψ_6 corespund la aceeaşi energie.

Orbitalele xenonului interacţionează cu aceste combinaţii liniare pe baza proprietăţilor lor de simetrie: $5s$ aparţine reprezentării A, $5p_x$, $5p_y$ şi $5p_z$ aparţin reprezentării T, iar $4d_{x^2-y^2}$ şi d_{z^2} aparţin reprezentării E.

Se vor forma următoarele combinaţii liniare pentru orbitalele moleculare ale XeF_6.

$$\begin{aligned}
&A:\ F_1\sim 5s+\lambda_1\psi_1 && A^*:\ F_1^*\sim\psi_1-\lambda_1 5s\\
&T:\ F_2\sim 5p_x+\lambda_2\psi_4 && T^*:\ F_2^*\sim\psi_4-\lambda_2 5p_x\\
&\quad\ F_3\sim 5p_y+\lambda_3\psi_2 && \quad\ F_3^*\sim\psi_2-\lambda_3 5p_y\\
&\quad\ F_4\sim 5p_z+\lambda_4\psi_3 && \quad\ F_4^*\sim\psi_3-\lambda_4 5p_z\\
&E\ F_5\sim 4d_{x^2-y^2}+\lambda_5\psi_5 && E^*\ F_5^*\sim\psi_5-\lambda_5 4d_{x^2-y^2}\\
&\quad\ F_6\sim 4d_{z^2}+\lambda_6\psi_6 && \quad\ F_6^*\sim\psi_6-\lambda_6 4d_{z^2}
\end{aligned}$$

Pornind de la aceste combinaţi liniare şi de la energia relativă a orbitalelor atomice ale xenonului şi a combinaţiilor liniare ale fluorului, pe baza unui calcul de perturbaţie de ordinul doi se obţine diagrama nivelelor energetice ale XeF_6 de simetrie octaedrică (figura 2.85).

Dacă se neglijează interacţia între orbitalele $4d$ ale xenonului şi combinaţiile liniare ψ_5 şi ψ_6, simetria octaedrică este respectată. Luînd în considerare interacţia între orbitalele $4d$ ale xenonului neocupate şi ψ_5 şi ψ_6, aceasta duce la stabilizarea combinaţiilor liniare primare de nelegătură, ceea ce explică deformarea octaedrului.

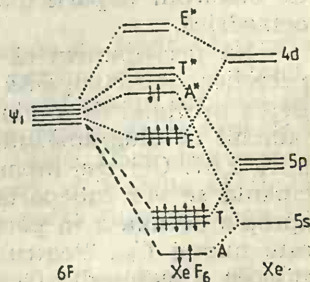


Fig. 2.85. Diagrama nivelelor energetice ale XeF_6 (O_h).

Există deci o discuţie dacă hexafluorura de xenon este sau nu octaedrică. Se cunosc mulţi anioni izoelectronici care au o structură octaedrică, de exemplu $TeCl_6^{2-}$, $SeBr_6^{2-}$ etc. Dacă se consideră orbitalele din stratul de valenţă al

xenonului $5s$, $5p$ și posibil $5d$, cele șapte perechi de electroni (șase de legătură și una neparticipantă) vor fi importanți din punct de vedere spațial. Este însă posibil ca perechea neparticipantă să se poată acomoda într-o orbitală de antilegătură concentrată pe liganzi. Dacă se presupune simetria O_h și se consideră numai legături σ, atunci, ca și în complecșii metalelor de tranziție de aceeași simetrie, orbitalele liganzilor aparțin reprezentărilor $a_{1g}+t_{2u}+e_g$.

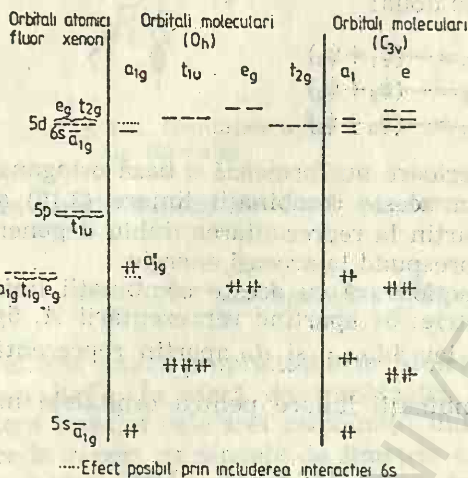


Fig. 2.86. Diagrama nivelelor energetice pentru XeF_6.

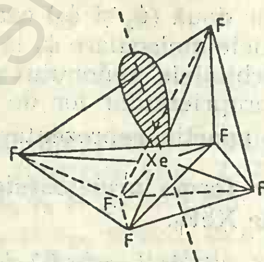


Fig. 2.87. Structura octaedrică distorsionată a XeF_6.

Orbitalele xenonului care corespund acelorași simetrii sînt: $5s(6s)$ aparține la reprezentarea a_{1g}, orbitalele $5p$ aparțin la reprezentarea t_{2u} și orbitalele $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2} aparțin la reprezentările e_g.

O diagramă a nivelelor energetice, foarte calitativă, se observă în figura 2.86. Fiindcă orbitala $5s$ a xenonului este foarte strîns legată, aceasta nu contribuie mult la orbitala moleculară de legătură și de antilegătură v^*_{1g} care va fi aproape exclusiv concentrat pe liganzi și nu va fi foarte puternică de antilegătură. Este deci foarte rezonabil ca a șaptea pereche de electroni neparticipanți să se acomodeze aici și să rămînă structura octaedrică.

Să presupunem că poate apărea o oarecare distorsiune, astfel încît perechea neparticipantă să se concentreze pe o față a octaedrului. Includerea orbitalei $6s$ produce numai o mică deplasare a modului a_{1g} marcată punctat în diagramă, făcînd ca această față să fie sediul axei z, ca în figura 2.87. Cei trei atomi de fluor cei mai apropiați de perechea neparticipantă se vor îndepărta de axa z, iar ceilalți trei atomi de fluor se vor apropia de axa z în părțile opuse axei z. Simetria structurii distorsionate este numai C_{3v}. Pentru a corela grupurile punctuale, vom căuta operațiile de simetrie din O_h care corespund celor din C_{3v}: E, C_3 și σ_v. Dacă se examinează σ_v și σ_h în O_h cu grijă, se observă că planele σ_v din O_h sînt de fapt aceleași ca σ_v din C_{3v}. Se pot citi caracterele în O_h pentru aceste

trei operații și astfel se găsesc reprezentările în C_{3v}. Reprezentările triplu degenerate în O_h sînt reductibile în C_{3v}. Astfel:

O_h	C_{3v}	O_h	C_{3v}
A_{1g} și A_{2u}	$\rightarrow A_1$	T_{1g} și T_{2u}	$\rightarrow E+A_2$
A_{1u} și A_{2g}	$\rightarrow A_2$	T_{1u} și T_{2g}	$\rightarrow E+A_1$
E_g și E_u	$\rightarrow E$		

Un efect al acestei reduceri de simetrie constă în posibilitatea ca orbitalele d_{xy} și d_{yz} să participe, în principiu, cel puțin la legături. Este de conceput că această interacție să poată stabiliza orbitala $\overset{\bullet}{a}_{1g}$ și astfel structura sa distorsată să devină mai stabilă. Acest argument nu poate rezolva problema, însă furnizează o cale pentru discutarea energeticii moleculei.

2.9. Molecule octaatomice

2.9.1. Structura diboranului

Elementele grupei I, II și III nu posedă suficienți electroni spre a forma legături prin perechi de electroni, utilizînd toți electronii lor din stratul de valență. Ele se numesc *deficitare în electroni*. Astfel, dacă borul ar trebui să formeze patru legături cu hidrogenul ar trebui să rezulte BH_4 (șapte electroni). Se cunoaște însă anionul BH_4 izoelectronic cu metanul. În toate moleculele care pot fi descrise prin legături localizate, de perechi de electroni, interacția orbitalelor atomice generează un număr egal de orbitale de legătură și de antilegătură. Pentru ca să se obțină o stabilitate mare pentru moleculă se cere ca toate orbitalele de legătură să fie ocupate cu electroni. Este clar că atomii din grupele I, II și III, cu excepția cazului cînd se combină cu atomi bogați în electroni, trebuie să formeze molecule cu vacanțe în orbitalele de legătură. O cale simplă pentru a depăși această dificultate va fi, pentru astfel de atomi, să încercăm să formăm sisteme în care să existe mai multe orbitale de antilegătură decît de legătură. Astfel de sisteme se generează de fapt cînd mai mult de două orbitale se suprapun unele cu altele. Dacă deci atomii cu electroni deficitari încearcă să se lege covalent, ei trebuie să tindă să formeze structuri în care fiecare orbitală să se poată suprapune cu cît mai multe alte orbitale.

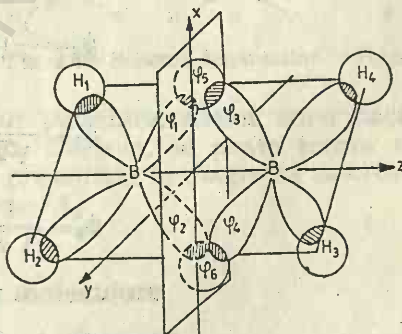


Fig. 2.88. Structura diboranului.

Difracția de electroni indică faptul că structura moleculară a diboranului (B_2H_6) corespunde celei din figura 2.88. Atomii H_1, H_2, H_3 și H_4 se găsesc în planul yz, iar grupa B_2H_2 în planul xz.

Dacă se ignoră orbitala 1*s* a borului, se observă că avem 12 electroni de valență. Presupunem că orbitalele 2*s* și 2*p* ale borului sînt în stare de hibridizare sp^3. Opt electroni pot fi plasați în legăturile σ cu hidrogenii H_1, H_2, H_3 și H_4. Se observă că lipsesc electroni, deoarece avem numai patru electroni pentru cele șase orbitale atomice φ_1, φ_2, φ_3, φ_4, φ_5, φ_6. Este clar că diboranul este o moleculă deficitară în electroni. Faptul că folosim orbitale atomice hibride nu este o greșală deoarece orbitalele atomice 2*s* și 2*p* au energii similare.

Cei patru hidrogeni periferici pot fi priviți ca fiind legați prin legături σ obișnuite. Din două orbitale hibride ale borului, din două orbitale *p* ale borului și din două orbitale *s* ale hidrogenului, formăm combinații liniare pentru a explica legăturile din grupa B_2H_2 în care există două punți de hidrogen între doi atomi de bor:

$$\psi_1=\frac{1}{2}(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4)$$

$$\psi_2=\frac{1}{2}(\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3+\varphi_4)$$

$$\psi_3=\frac{1}{2}(\varphi_1+\varphi_2-\varphi_3-\varphi_4)$$

$$\psi_4=\frac{1}{2}(\varphi_1-\varphi_2+\varphi_3-\varphi_4)$$

$$\psi_5=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_5+\varphi_6)$$

$$\psi_6=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_5-\varphi_6)$$

Tabelul 2.30

Proprietăți de simetrie a orbitalelor B_2H_6

	Orbitale	E	$C_2(z)$	$C_2'(y)$	$C_2''(x)$	i	$\sigma_h(xy)$	$\sigma_h(xz)$	$\sigma_h(yz)$
Γ_1	sp^2(B)	2	0	2	0	0	2	0	2
Γ_2	p(B)	2	0	−2	0	0	−2	0	2
Γ_3	s(H)	2	2	0	0	0	0	2	2
Γ_4	$H_2B\cdots BH_2$	4	0	0	0	0	0	4	0
Γ_5	$H_2B(H)_2BH_2$	6	−2	0	0	0	0	2	2

Molecula aparține grupului D_{2h}. Modul de transformare a orbitalelor moleculare respective se observă în tabelul 2.30. Reducerea acestor reprezentări furnizează relațiile:

$$\Gamma_1 = A_{1g} + B_{2u}$$
$$\Gamma_2 = B_{3g} + B_{1u}$$
$$\Gamma_3 = A_{1g} + B_{1u}$$
$$\Gamma_4 = A_{1g} + B_{1u} + B_{3u} + B_{2g}$$
$$\Gamma_5 = A_{1g} + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u} + B_{2g} + B_{3g}.$$

Cele două orbitale hibride sp^2 interacționează puternic. Orbitala a_{1g} va fi puternic de legătură, iar b_{2u} puternic de antilegătură. Mai mult, orbitala a_{1g} se va suprapune cu orbitala hidrogenului, de aceeași simetrie, așa încît se va forma o orbitală de legătură foarte puternică și una de antilegătură (fig. 2.89). Similar, cele două orbitale p ale borului vor forma o orbitală de legătură (b_{3u}) și una de antilegătură (b_{3u}) de tip π. Prima va interacționa cu b_{3u} a hidrogenului formînd o orbitală de legătură foarte puternică și una de antilegătură.

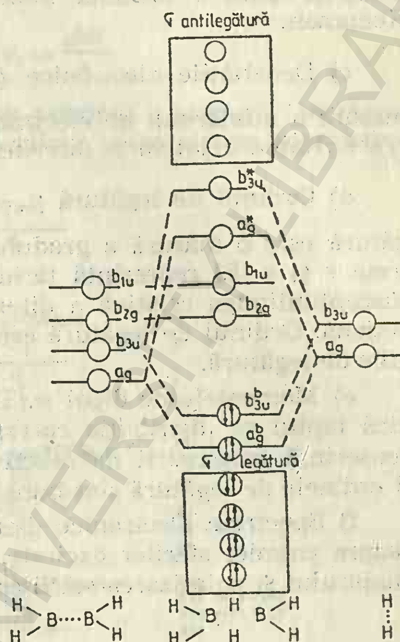


Fig. 2.89. Schema legăturilor în B_2H_6.

În concluzie, se vor forma numai două orbitale de legătură între patru atomi, dar acestea sînt într-adevăr legături puternice. Astfel, chiar dacă fiecare atom contribuie numai cu cîte un electron, se poate forma o structură stabilă. Orbitalele b_{2g} și b_{1u} sînt prezentate în diagramă ca orbitale de nelegătură. Starea fundamentală este ^1A_g.

2.10. Aplicații ale teoriei orbitalelor moleculare

Calculele care folosesc teoria orbitalelor moleculare pentru molecule poliatomice sînt dificile. Ele nu au flexibilitatea necesară. Nu se iau în considerare efectele de polarizare, de ecranare etc. ale atomilor. Faptul că nu putem calcula energia de disociere cu mare exactitate, nu trebuie deci să fie surprinzător.

Există însă multe proprietăți ale moleculelor de interes mai mare (sau cel puțin egal) pentru chimist ca și energiile moleculare, pe care ar trebui să le cunoaștem, ca de exemplu: constante spectroscopice, distanțe internucleare, momente de dipol sau de cuadrupol etc.

Punînd problema care sînt informațiile pe care le putea obține din calculele de orbitale moleculare, se poate spune că, printre altele, se pot calcula următoarele mărimi:

a) Energia în starea fundamentală, adică energia electronică totală a unui anumit sistem.

b) Potențialul de ionizare, valoarea negativă a energiei orbitale moleculare ε_i. Aceasta este o măsură a energiei cerute pentru a deplasa un electron dintr-o orbitală moleculară, adesea identificată cu relația lui Koopman.

c) Densitățile electronice $q_r = \sum_{i=1}^{n} n_i C_{ir}^2$, $n_i = 0, 1, 2$. Aceasta este o măsură a numărului de electroni la centrul r, din care putem determina reactivitatea relativă a diferitelor centre în raport unul cu altul.

d) Ordinul de legătură $p_{rs} = \sum_{i}^{n} n_i C_{ir} C_{is}$ cu $n_i = 0, 1, 2$. Ordinul de legătură este o măsură a gradului de distribuție a electronilor între centrele r și s. El reprezintă tăria sau gradul de legătură dintre centre și susceptibilitatea relativă a diferitelor legături dintr-o moleculă de a reacționa. Ordinul de legătură este corelat cu lungimea legăturilor și energiile de legătură.

e) Momentele de dipol μ. Un calcul bun al momentului de dipol indică faptul că distribuția corespunzătoare a electronilor este bună și în consecință parametrii de reactivitate derivați din densitățile de sarcină și ordinele de legătură sînt bune.

f) Spectrele electronice dau informații asupra stărilor excitate și asupra chimiei stărilor excitate. Din calculele spectrale rezultă tăria oscilatorului și polarizarea stării excitate.

2.10.1. Populația de spin. Spectre RES

Densitatea electronică definită prin relația:

$$q_r = \sum_{i=1}^{r} n_i C_{ir}^2$$

conține deci pe $n_i = 1$, în cazul în care există un singur electron în orbitala moleculară ψ_k. Distribuția acestui electron pe moleculă este dată de ψ_k^2 și deci pătratul coeficienților $C_{k\mu}^2$ reprezintă probabilitatea de a găsi electronul și deci spinul său neîmperechiat pe centrul μ.

Cantitatea care rezultă se numește *densitate de spin* sau mai precis populația de spin ρ_μ:

$$\rho_\mu = C_{k\mu}^2$$

Determinarea populației de spin ρ_μ se poate face prin rezonanță electronică de spin (RES).

După cum momentul magnetic asociat cu spinul este aliniat paralel sau antiparalel cu cîmpul extern de intensitate H, electronul poate ocupa două stări energetice separate de diferența de energie:

$$\Delta E = g\beta H$$

unde $g=2{,}00$ și $\beta=0{,}93\cdot10^{-20}$ Gauss·cm³. Tranziția $E_1\rightarrow E_2$ poate rezulta prin absorbția unei radiații electromagnetice de frecvență ν_e care rezultă din relația:

$$\Delta E=h\nu_e=g\beta H; \qquad \nu_e=\frac{g\beta H}{h}$$

Deci, spectrul RES pentru un electron prezintă o singură absorbție. Într-un sistem molecular, electronul delocalizat peste sistem interacționează cu nucleele care posedă moment magnetic. Această interacțiune scindează semnalul ν_e într-o structură hiperfină.

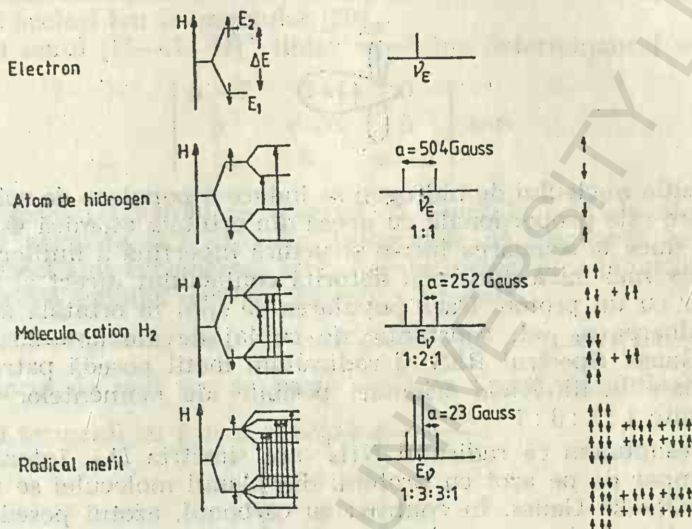
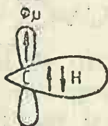


Fig. 2.90. Semnale RES pentru electron, H, H_2^+, CH_3 și NH_3^+,

Dacă electronul se mișcă în cîmpul unui proton care ca și electronul poate adopta anumite orientări în cîmpul H datorită spinului său nuclear 1/2, cele două nivele E_1 și E_2 se scindează, depinzînd de direcția momentului nuclear asociat cu spinul nuclear (fig. 2.90). Deoarece direcția componentei momentului nuclear relativ la cîmpul extern H rămîne neschimbată, la excitarea electronului se observă două tranziții. Scindarea a este independentă de cîmpul H. Deoarece cele două orientări ale spinului nuclear al protonului sînt la fel de abundente, cele două linii observate au aceeași intensitate.

În cazul H_2^+, electronul se mișcă în cîmpul a două nuclee paramagnetice. Cele două momente ale protonilor rămîn neschimbate față de cîmpul exterior. Sînt posibile patru orientări corespunzătoare la 4 tranziții, dintre care două sînt degenerate. Populația de spin pe nucleii individuali este 1/2 din motive de simetrie și $a=504/2=252$ Gauss. Constanta de cuplaj a este dată de expresia: $a_\mu=|Q|\rho_\mu$ unde ρ_μ este populația de spin la atomii participanți, iar Q este proporțională cu probabilitatea $\Phi^2(0)$ a electronului localizat pe suprafața nucleului. În cazul H_2^+, orbitalele atomice sînt de tipul $\Phi_{1s}(\rho,\ \theta,\ \varphi)$, astfel încît acestea au un maxim $\rho=0$.

Pentru radicalul metil de simetrie D_{3h}, schema nivelelor energetice și spectrul RES se observă în figura 2.90. Electronul impar ocupă orbitala atomică $2p_x$ a atomului de carbon Φ_μ, al cărui nucleu ^{12}C nu posedă moment magnetic. Interacția care are loc este cea cu cei trei protoni. Deoarece funcția proprie $2p_z$ este antisimetrică în raport cu planul moleculei, interacția se atribuie următorului mecanism: electronul impar din orbitala atomică $2p_z$ polarizează perechea de electroni ai legăturilor C—H de așa natură, încît electronii cu spin paralel sînt preferențial localizați în vecinătatea sa:



În poziția nucleului de hidrogen se induce o populare de spin de semn contrar care este proporțională cu aceea din orbitala atomică Φ_μ . Această polarizare duce la scindarea într-o structură hiperfină a liniilor, care este semnificativ mai mică decît cea datorită contactului direct al unui electron impar cu un proton. Dacă popularea de spin în orbitala atomică Φ_μ posedă valoarea $\rho_\mu = 1$, constanta de cuplaj devine $a_\mu = 23$ Gauss și $Q = -23$ Gauss. Spectrul RES al radicalului metil posedă patru linii corespunzătoare la diferitele orientări posibile ale momentelor protonilor de intensitate 1 : 3 : 3 : 1.

Să presupunem că radicalul NH_3^+ are simetria D_{3h}. Interacția electronului impar de pe azot cu protonii din planul moleculei se presupune egală cu $|Q| = 26$ Gauss. În contrast cu carbonul, azotul posedă un spin nuclear egal cu 1 și momentul său nuclear poate adopta trei orientări diferite în raport cu cîmpul extern H. Pentru interacția între electronul din

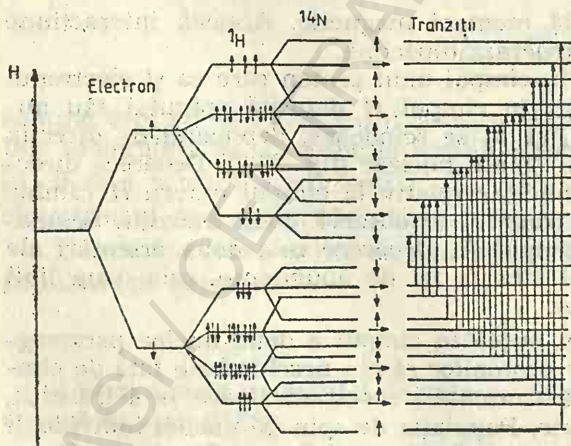


Fig. 2.91. Semnale RES pentru NH_3^+.

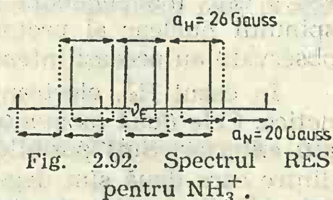


Fig. 2.92. Spectrul RES pentru NH_3^+.

orbitala atomică $2p_z$ și nucleul de azot, constanta $|Q| \approx 20$ Gauss și este mai mică decît interacția între electronul $1s$ și un proton, din cauză că funcția $2p_z$, cum s-a mai menționat, are $\Phi^2(0) = 0$ pe nucleu. Diagrama nivelelor energetice pentru NH_3^+, (dată în fig. 2.91), rezultă din interacția

unui electron impar cu trei protoni și cu atomul de azot. Spectrul este prezentat în figura 2.92.

2.10.2. Conformația moleculelor

Calcule simple de orbitale moleculare pot prevedea stabilitatea sistemelor chimice, cel puțin în formă calitativă.

a) Primul exemplu se referă la faptul dacă ionul liniar H_3^+ este mai stabil decît același ion triunghiular [20].

Pentru ionul $[H—H—H]^+$ liniar se obține determinantul secular:

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0$$

Din expresia acestuia se observă că funcțiile orbitale atomice sînt considerate normate și ortogonale. Integralele de rezonanță între nuclee nelegate direct sînt considerate zero. Aceste ipoteze sînt plauzibile și simplifică expresia ecuației seculare, în care s-a notat:

$$H_{11}=H_{22}=H_{33}=\alpha; \quad H_{12}=H_{23}=\beta \quad \text{și} \quad H_{13}=H_{31}=0.$$

Determinantul de mai sus se poate scrie în formă simplificată dacă se împart toți termenii cu β și se notează $x=\frac{\alpha-E}{\beta}$:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Rezolvarea acestui determinant furnizează ecuația:

$$x^3-2x=0,$$

cu soluțiile $x=0$ și $x=\pm\sqrt{2}$. Revenind la expresiile inițiale, rezultă:

$$E=\begin{cases} \alpha+\sqrt{2}\,\beta \\ \alpha \\ \alpha-\sqrt{2}\,\beta \end{cases}$$

Pentru ionul H_3^+, triunghiular, se scrie determinantul secular:

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & \beta \\ \beta & \alpha-E & \beta \\ \beta & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0$$

unde $H_{11}=H_{22}=H_{33}=\alpha$ și $H_{12}=H_{23}=H_{13}=\beta$. Sub formă simplificată, acest determinant devine:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Dezvoltarea acestuia furnizează ecuația $x^3-3x+2=0$, care are soluțiile $x=1,\ 1,\ -2$. Deci energiile sînt:

$$E=\begin{cases}\alpha+2\beta\\ \alpha-\beta\\ \alpha-\beta\end{cases}$$

Pe baza acestor rezultate se pot întocmi diagramele nivelelor energetice pentru ionul liniar (fig. 2.93) și pentru cel triunghiular (fig. 2.94).

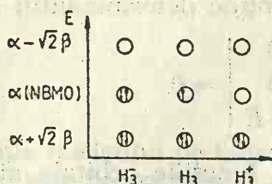


Fig. 2.93. Diagrama nivelelor energetice pentru specii liniare.

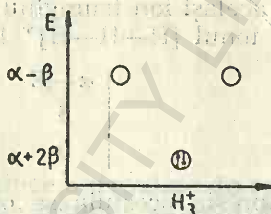


Fig. 2.94. Diagrama nivelelor energetice pentru specii triunghiulare.

Din diagramele de mai sus, se poate citi energia și a altor specii. Pentru molecula H_3 triunghiulară energia este $E=3\alpha+3\beta$, iar pentru ionul H_3^- triunghiular $E=4\alpha+2\beta$ din $2(\alpha+2\beta)+2(\alpha-\beta)$. Aceste calcule simple arată că ionul H_3^+ triunghiular este mai stabil decît ionul H_3^+ liniar și invers pentru H_3^-. Cele două diagrame prevăd aproape aceeași stabilitate pentru cele două molecule H_3 triunghiulară și liniară.

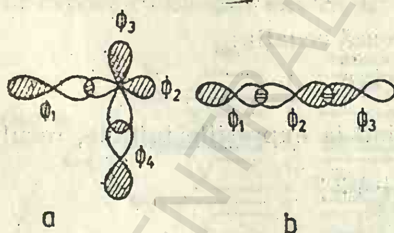


Fig. 2.95. Orbitale moleculare pentru I_3.

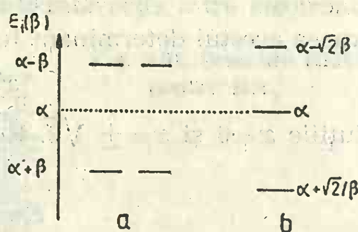


Fig. 2.96. Diagrama nivelelor energetice pentru I_3^- și I_3^+ liniară și unghiulară.

b) Un alt exemplu se referă la problema: care din ionii I_3^- și I_3^+ și în care conformație din cele două (liniară sau unghiulară) este mai stabil. Admitem că în analogie cu paragraful (2.6) ne ocupăm numai de sistemul de electroni σ. Orbitalele moleculare sînt definite în figura 2.95, și în consecință sînt compuse din sistemele σ:



a căror schemă a energiei orbitale are aspectul prezentat în diagrama din figura 2.96. Energia totală E_a este suma celei a perechilor neparticipante E_n și a sistemului σ delocalizat E_σ:

$$E_a = E_n + E_\sigma$$

Energia perechilor neparticipante este $2E_n = 2\alpha$. Dacă excludem electronii $5s$, sistemul conține:

$$I_3^+: \ 3\cdot 7-6-1=14 \text{ electroni}$$

$$I_3^-: \ 3\cdot 7-6+1=16 \text{ electroni}$$

Numărul de electroni care aparțin perechilor neparticipante sînt pentru cation $5\cdot 2=10$ și pentru anion $6\cdot 2=12$ electroni. Deci configurațiile stării fundamentale sînt:

$$I_3^+: \ \text{a)}\ (\sigma_y)^2(\sigma_z)^2(n)^{10} \ ; \quad I_3^-: \ \text{a)}\ (\sigma_y)^2(\sigma_z)^2(n)^{10}(\sigma_y^*)^1(\sigma_z^*)^1$$

$$\text{b)}\ (\sigma_z)^2(n)^{12} \qquad\qquad \text{b)}\ (\sigma_z)^2(\sigma_{z,\,nb})^2(n)^{12}$$

Energiile totale rezultate sînt date în tabelul 2.31. Din acest tabel se observă că în primul ordin de aproximație I_3^+ este unghiular și I_3^- trebuie

Tabelul 2.31

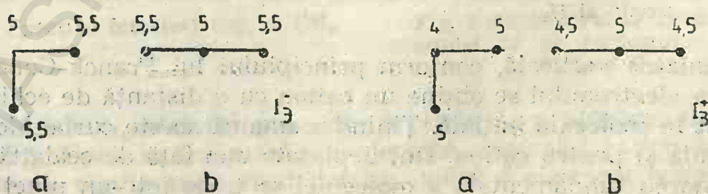
Energiile totale ale I_3^+ și I_3^-

Sistem	E_n	E_σ	E_G
I_3^+ (a)	10α	$4\alpha+4\beta$	$14\alpha+4\beta$
I_3^+ (b)	12α	$2\alpha+2\sqrt{2}\beta$	$14\alpha+2\sqrt{2}\beta$
I_3^- (a)	10α	$6\alpha+2\beta$	$16\alpha+2\beta$
I_3^- (b)	12α	$4\alpha+2\sqrt{2}\beta$	$16\alpha+2\sqrt{2}\beta$

să fie liniar. Ținînd seama de relația între ordinul sarcinii Q_μ care reflectă popularea centrului μ:

$$Q_\mu = Z_{n\mu} + q_\mu$$

unde $Z_{n\mu}$ reprezintă numărul de electroni în perechi neparticipante și q_μ ordinul de sarcină HMO la centrul μ care pentru sistemul de mai sus se găsește în tabele, se obține popularea centrelor pentru diferite conformații:



Bazat pe aceste populări se poate face un calcul de perturbaţie [21], care duce la scăderea diferenţei găsite pentru energiile structurilor a) şi b) ale cationului I_3^+, pe cînd cele pentru I_3^- rămîn neschimbate.

Geometria pentru cationul I_3^+ şi anionul I_3^- este în fiecare caz în acord cu datele experimentale. Ionul I_3^- are o structură liniară cu distanţe egale între atomii de iod în săruri cu cationi mari ca $[(C_6H_5)_4As]I_3$ ($r_{I\text{-}I}$ =2,91 Å) şi o structură unghiulară şi distanţe I—I diferite în alţi compuşi ca NH_4I_3, CsI_3 etc. ($r_{I\text{-}I}$ =2,83 şi 3,04 Å şi α=176°).

2.10.3. Spectroscopia fotoelectronică [22]

Simbioza între spectrele fotoelectronice şi teoria orbitalelor moleculare este stabilită de *teorema lui Koopman:*

$$P,\, i_n = -\varepsilon_j,$$

conform căreia *potenţialul de ionizare* $P,\, i_n$ *pentru un electron într-o orbitală j este egal şi de semn schimbat cu energia orbitală.* Spectrometrul fotoelectronic este echipat cu o sursă monocromatică de fotoni (descărcare în heliu, $h\nu$=21,21 eV) pentru care $P,\, i \leqslant h\nu$. Electronii degajaţi sînt separaţi după energia lor cinetică şi număraţi. Alţii folosesc surse de raze X (cîteva sute eV) cu care realizează spectroscopia fotoelectronică pentru analiza chimică (ESCA — Siegbahn [23] — ESCA= Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

Potenţialele de ionizare se definesc ca diferenţa de energie între starea fundamentală a moleculei şi stările radicalului cationului sau diferenţa egală cu energiile orbitale negative.

Spectrele fotoelectronice ale moleculelor prezintă o structură fină care poate fi explicată pe baza *curbelor Morse.* Pentru molecule diatomice aceasta reprezintă dependenţa unei stări energetice a moleculei de distanţa interatomică.

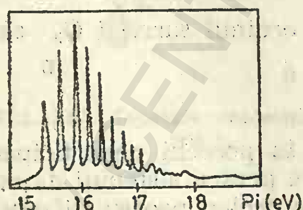


Fig. 2.97. Spectrul fotoelectronic al H_2.

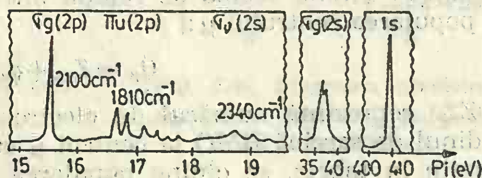


Fig. 2.98. Spectrul fotoelectronic al N_2.

La ionizare verticală, conform principiului lui Franck-Condon, după expulzarea electronului se obţine un cation cu o distanţă de echilibru mai mare decît în molecula iniţială. Ţinînd seama că aceste curbe Morse, pentru moleculă şi pentru cation, sînt deplasate una faţă de cealaltă, la excitare din starea fundamentală a moleculei se trece într-un nivel vibraţio-

nal mai înalt, tranziţiile la alte nivele sînt mai puţin intense, obţinîndu-se o structură fină vibraţională.

Spectrul foloelectronic al moleculei de hidrogen se observă în figura 2.97. Dintr-o astfel de bandă se deduce că un electron a fost deplasat dintr-o orbitală de legătură.

Alt exemplu se referă la spectrul fotoelectronic al moleculei de azot (fig. 2.98). Nu se observă scindarea benzii 1*s*, ceea ce indică faptul că orbitalele straturilor interne sînt acoperite. Pe de altă parte, benzile atribuite orbitalelor $\sigma_g(2s)$ şi $\sigma_u(2s)$ sînt distanţate cu 18 eV. Benzile cu potenţialele de ionizare cele mai joase sînt atribuite nivelului dublu degenerat $\pi_u(2p)$ şi perechilor de electroni ai azotului $\sigma_g(2p)$. Această atribuire este puternic susţinută de structura fină vibraţională. Frecvenţa de vibraţie a moleculei de azot în stare fundamentală este $\tilde{\nu}=2\,345$ cm^{-1}. Primul potenţial de ionizare apare dintr-o orbitală slabă de legătură ($\Delta\tilde{\nu}=250$ cm^{-1}), pe cînd al doilea dintr-o orbitală puternică de legătură ($\Delta\nu=540$ cm^{-1}) şi al treilea dintr-o orbitală de nelegătură sau chiar de antilegătură ($\Delta\tilde{\nu}\approx\pm 0$ cm^{-1}). Schema de orbitale moleculare pentru molecule diatomice este complet confirmată de spectrele fotoelectronice.

Pentru molecula de metan se obţin următoarele energii orbitale:

$$\varepsilon^\circ(t_2)=\alpha+2N_J^2(Z_{BJ}-Z_{AJ})\beta=\alpha+2\left(\frac{1}{\sqrt{4}}\right)^2(2-4)\beta=\alpha=\beta.$$

$$\varepsilon^\circ(a_1)=\alpha+2\left(\frac{1}{\sqrt{4}}\right)^2(6-0)\beta=\alpha+3\beta.$$

unde N_J este un coeficient de normare; Z_{BJ} — număr de contribuţii de legătură ; Z_{AJ} — număr de contribuţii de antilegătură în orbitala moleculară.

Spectrul fotoelectronic se observă în figura 2.99. Orbitala a_1 este atribuită potenţialului de ionizare de 23 eV şi este puternic concentrată pe orbitala 2*s* a carbonului, contrar sugestiei date de $\varepsilon^\circ(a_1)$. Un argument suplimentar este prezentat în figura 2.100 din care se vede că centrul de greutate al orbitalei 2*p* a carbonului rămîne neschimbat de la CH_4 la etan şi propan.

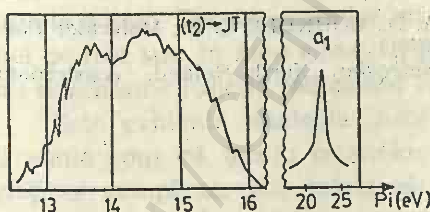


Fig. 2.99. Spectrul fotoelectronic al CH_4.

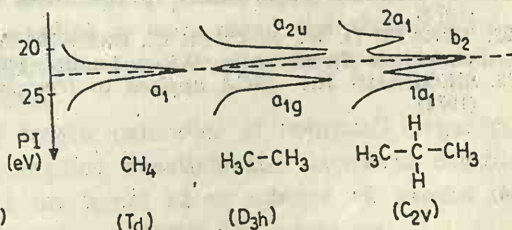


Fig. 2.100. Centrul de greutate al orbitalei 2*s* al carbonului în CH_4, C_2H_6 şi C_3H_8.

Orbitalele t_{2g} sînt compuse din orbitala 1*s* a hidrogenului şi 2*p* ale carbonului. Dacă se ionizează un electron, radicalul cation care se formează are o configuraţie strat deschis, adică 5 electroni ocupă trei orbi-

tale degenerate, ceea ce va fi urmat de un *efect Jahn-Teller*. Deci, starea triplu degenerată se va ridica probabil în modul următor $T_d \rightarrow C_{3v} \rightarrow C_{2v}$. Rezultatul este o bandă fotoelectronică largă (lărgime 3 eV) care conține trei benzi care se suprapun (fig. 2.99).

Bibliografie

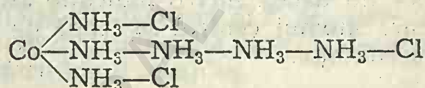
1. HUCKEL E.; *Z. Physik.*, **70**, 204, (1931)
2. HARTREE D. R.; *The Calculation of Atomic Structures*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1957)
3. FOCK V.; *Z. Physik*, **61**, 126 (1930)
4. ROOTHAAN C. C. J.; *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 179 (1960)
5. PILAR L. F.; *Elementary Quantum Chemistry*, Mc Graw-Hill Book Company, New York, St. Louis, San Francisco, Toronto, London, Sydney (1968)
6. WANG S.; *Phys. Rev.*, **31**, 579 (1928)
7. WOLNIEWICZ L., KOLOS W.; *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 473 (1963); J. Chem. Phys., **41**, 3663, 3674 (1964); **43**, 2429 (1965)
8. RANSIL B. J.; *Rev. Mod. Phys.*, 32, 239, 245 (1960)
9. CORBATO F. J., SWITENDICK A. C.; *Quantum Chemistry Program Exchange nr.* 29, Department of Chemistry, University of Indiana
10. POPLE J. A., BEVERIDGE D. L.; *Aproximate Molecular Orbital Theory*, Mc Graw-Hill Book Company, New York—London (1970)
11. ELLISON F. O., SHULL H.; *J. Chem. Phys.*, **21**, 1420 (1953)
12. WALSH A. D.; *The Electronic Orbitals, Shapes and Spectra of Polyatomic Molecules;* J. Chem. Soc., 2260—2289 (1953)
13. COTTON F. A.; *Chemical Applications of Group Theory*, John Wiley and Sons, Inc.; New York (1963)
14. GILLESPIE R. J.; *J. Chem. Educ.*, **40**, 295 (1963)
15. KAPLAN H.; *J. Chem. Phys.*, **26**, 1704 (1957)
16. ORCHIN M., JAFFÉ H. H.; *Supplement for Symmetry, Orbitals and Spectra*, Willey-Interscience New York (1971)
17. OLEARI L.; *Tetrahedron*, **17**, 171 (1962)
18. WOLFSBERG M., HELMHOLTZ L.; *J. Chem. Phys.*, **20**, 837—843 (1942)
19. DUNITZ W.; *Acta Crystallographica*, 9, 579—86 (1956)
20. ROBERTS J. D.; *Notes on Molecular Orbital Calculations*, Benjamin (1962)
21. HEILBRONNER E., BOCK H.; *The HMO — Model und its Application*, J. Wiley (1976)
22. TURNER D. W., BACKER C., BACKER A. D., BOUNDLE C. R.; *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, London (1970)
23. SIEGBAHN K.; *ESCA applied to free Molecules*, North Holand, Amsterdam (1971)

3 Structura combinațiilor complexe

3.1. Teorii precuantice

Dintre teoriile precuantice asupra structurii combinațiilor complexe amintim pe scurt *teoria catenelor* și *teoria lui Werner*.

Teoria catenelor. *Teoria lui Blomstrand [1]-Jörgensen* (teoria catenelor) admite că elementele care formează combinații complexe pot funcționa cu valențe mai mari decît în combinațiile simple, că molecule ca NH_3, H_2O și radicalii acizi se pot uni în catene și, în sfîrșit, că radicalii acizi legați direct de metal sînt neionogeni față de cei legați prin intermediul unor molecule neutre. Astfel, de pildă luteo (galbenă) sarea $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ în teoria catenelor se formulează astfel:

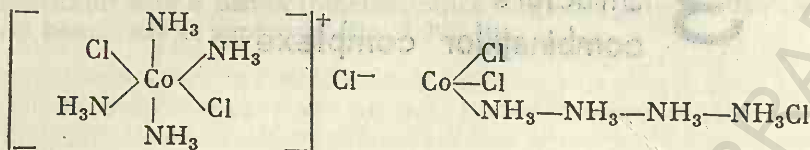


Această structură explică faptul că prin trecerea hexamminei la pentammină un radical acid devine neionogen, proces care se mai poate repeta o dată. Teoria catenelor nu explică de ce în cazul scrierii hexamminei de mai sus, în mod simetric, prin pierderea unei molecule de amoniac nu se schimbă funcția radicalilor acizi.

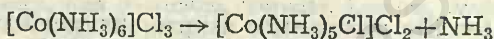
Este evidentă analogia între teoria catenelor și compușii organici. Trebuie spus că teoria catenelor explică nesatisfăcător izomeria combinațiilor complexe. Nu există nici un temei să se admită că atomii de azot, oxigen, halogeni formează catene ca atomii de carbon etc.

Teoria coordinației a lui A. Werner. În teoria sa, Werner [2] (1893) a făcut trei ipoteze: 1) *Unii atomi posedă pe lîngă valențele principale și valențe secundare.* Utilizînd valențele principale ionul Co^{3+} se poate combina cu trei ioni de semn contrar, dar folosind valențele secundare el poate forma legături directe cu alți ioni sau molecule neutre. Ast-

fel, tetrammina $CoCl_3 \cdot 4NH_3$ se scrie, în teoria coordinației și teoria catenelor, astfel:



2) *Grupele coordinate la atomul central formează prima sferă de coordinație notată prin paranteze drepte.* Numărul de ioni sau molecule neutre legate direct de ionul central se numește *număr de coordinație.* Ionii sau moleculele legate de atomul central se numesc *liganzi.* Dacă în triclorura de hexammino-cobalt (III) — $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ o moleculă de amoniac părăsește prima sferă de coordinație, un atom de clor îi ia locul, pentru a se satisface valențele secundare ale cobaltului și numărul de coordinație să rămînă neschimbat:



$$[Co(NH_3)_6]Cl_3 \rightarrow [Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + NH_3$$

3) *Valențele secundare sînt orientate în spațiu.* Pe baza acestor ipoteze W e r n e r a putut explica diverse cazuri de izomerie la combinațiile complexe. El a demonstrat că liganzii în combinațiile complexe ale cobaltului hexacoordinat sînt dispuși în vîrfurile unui octaedru în centrul căruia este ionul de cobalt. Din numărul de izomeri al combinațiilor complexe ale Pt(II), tetracoordinate, s-a stabilit că geometria complexului este plan pătrată. Werner a determinat ionii care se găsesc în prima sferă de coordinație și în exteriorul acesteia, prin măsurarea conductibilității electrice a soluțiilor combinațiilor complexe.

Teoria lui Werner nu dădea nici o indicație asupra naturii valențelor secundare prin care atomul central se leagă de moleculele sau ionii din prima sferă de coordinație.

3.2. Teorii electronice vechi

Teoria lui W. Kossel. Această teorie are la bază un model ionic al legăturii chimice. În conformitate cu ideile lui W. K o s s e l [3] legătura dintre componentele unui ion complex, cel puțin în primă aproximație, este determinată de forțe pur electrostatice. Ionul central și liganzii sînt considerați sfere rigide impenetrabile, avînd o rază bine definită. Un ion complex poate fi descris în termenii interacțiilor dintre sarcinile care se găsesc în centrul acestor sfere.

W. Kossel reduce problema formării și stabilității combinațiilor complexe la o problemă de energetică clasică, luînd în considerare numai forțele de tip coulombian dintre ioni.

Se admite că doi ioni cu sarcinile m și m' interacționează cu o forță:

$$F = -\frac{m\,m'}{r^2}$$

Cînd ionii se apropie cu $-\mathrm{d}r$, lucrul mecanic elementar $\mathrm{d}L$ efectuat este:

$$\mathrm{d}L=-F\mathrm{d}r=\frac{m\,m'}{r^2}\,\mathrm{d}r$$

de unde:

$$L=\int_{\infty}^{d_0}\frac{m\,m'}{r^2}\,\mathrm{d}r=-\frac{m\,m'}{d_0}$$

unde d_0 este distanța de echilibru și r raza ionului. Variația energiei sistemului în procesul de interacțiune, în care acționează forțe de atracție și de repulsie de tip coulombian, este $\Delta E=-L$. Pentru un ansamblu de ioni, energia sistemului va fi:

$$\Delta E=\Sigma\,\frac{m\,m'}{d_0}$$

Pentru un compus simplu de tipul MX, format dintr-un cation monovalent și un anion monovalent, adică pentru o sare simplă, dacă r și r' sînt razele celor doi ioni, va exista un singur termen atractiv și variația energiei va fi:

$$\Delta E=-\frac{e^2}{r+r'} \tag{3.1}$$

unde $m=e^-$ și $m'=e^+$. Pentru un ion complex de tipul $[MX_2]^-$, ținînd seama de figura 3.1, se poate scrie:

$$\Delta E=-\frac{2e^2}{r+r'}+\frac{e^2}{2(r+r')}=-1{,}5\,\frac{e^2}{r+r'} \tag{3.2}$$

Deci există în acest ion doi termeni atractivi și un termen repulsiv. Comparînd expresia (3.1) cu expresia (3.2) se poate afirma că ionul complex este mai stabil decît combinația simplă, deoarece variația de energie este mai mare pentru ionul complex.

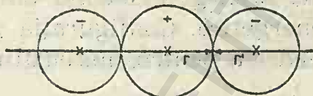


Fig. 3.1. Ion complex de tipul $[MX_2]^-$.

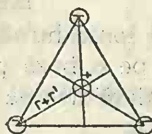


Fig. 3.2. Ion complex de tipul $[MX_3]^{2-}$.

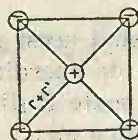


Fig. 3.3. Ion complex de tipul $[MX_4]^{3-}$.

Pentru un ion complex de tipul $[MX_3]^{2-}$, ținînd seama de figura 3.2 se poate scrie:

$$\Delta E=-3\,\frac{e^2}{r+r'}+3\,\frac{e^2}{\sqrt{3}\,(r+r')}=-1{,}268\,\frac{e^2}{r+r'}$$

În acest caz, sînt trei termeni de atracție aflați la distanța $r+r'$ ai cationului monovalent din centru cu anionii monovalenți din vîrfurile triunghiului echilateral și trei termeni de repulsie între anionii din vîrfurile triunghiului, aflați la distanța $\sqrt{3}\,(r+r')$. Ionul complex cu numă-

rul de coordinație trei este mai puțin stabil decît cel de coordinație doi în cazul cationilor și anionilor monovalenți, deoarece —1,268>—1,5.

Pentru ionul complex $[MX_4]^{3-}$ există patru termeni atractivi, la distanța $r+r'$, patru termeni repulsivi la distanța $\sqrt{2}(r+r')$ și doi termeni repulsivi la distanța $2(r+r')$, cum rezultă din figura 3.3. În consecință, energia se poate scrie astfel:

$$\Delta E=-4\frac{e^2}{r+r'}+4\frac{e^2}{\sqrt{2}(r+r')}+2\frac{e^2}{2(r+r')}=-0{,}172\frac{e^2}{r+r'}$$

Se poate trage concluzia că ionul complex plan-pătrat este mai puțin stabil decît cel cu numărul de coordinație trei și mult mai puțin stabil decît cel cu numărul de coordinație doi.

Acest calcul simplu explică posibilitatea de formare și stabilitatea combinațiilor complexe, reducînd această problemă la o problemă de energetică a combinațiilor respective. Teoria prevede numărul de coordinație doi ca cel mai indicat în cazul cationilor și anionilor monovalenți. Calculul se poate extinde la alte tipuri de ioni cu alte sarcini. Pentru cationi cu valența patru calculele de acest tip prevăd stabilitate maximă pentru șase anioni monovalenți și pentru trei sau patru anioni divalenți, conform tabelului 3.1. Aceste prevederi sînt în acord cu stabilitatea mare a carbonaților (CO_3^{2-}) a metasilicaților (SiO_3^{2-}) și a ortosilicaților (SiO_4^{4-}). Teoria prevede adesea mai multe specii stabile decît în realitate.

Tabelul 3.1

Energia unui ion complex cu cation tetravalent

n	$\sum\frac{mm'}{d_0}$	
	Anioni monovalenți	Anioni bivalenți
1	−2,00	−4,00
2	−3,75	−7,00
3	−5,13	−8,59
4	−6,16	−8,66
5	−6,76	−7,06
6	−7,00	−4,00
7	−6,55	+1,68
8	−0,15	+6,42

Folosind acest model ionic nu se poate înțelege existența unor tipuri anormale de coordinație pe o bază pur energetică. Configurația plan-pătrată nu poate fi diferențiată de cea tetraedrică pentru numărul de coordinație patru etc.

Teoria lui W. Kossel și A. Magnus nu este nici suficientă nici generală, ci reprezintă un aspect limitat al legăturii chimice.

3.3. Ioni complecși cu liganzi dipoli

Calculele electrostatice pentru hidrați și amoniacați au fost efectuate de A. M a g n u s [4]. Interacțiunea unui ion central cu doi dipoli permanenți cu moment μ se poate împărți în atracția ionului cu dipolii și în respingerea dipolilor (fig. 3.4). Dacă sarcina ionului central este ne și dipolii au sarcina n_1e, lungimea l și distanța dintre centrul ionului central și

centrul dipolilor r, atunci forța F de atracție și de repulsie între ionul central și un dipol este:

$$F_1=nn_1\left[\frac{e^2}{\left(r+\frac{l}{2}\right)^2}-\frac{e^2}{\left(r-\frac{l}{2}\right)^2}\right]$$

Pentru $l^2/4$, neglijabil, forța F_1 devine:

$$F_1=-2\,nn_1e^2\,\frac{l}{r^3}=-\frac{2\,ne\mu}{r^3}$$

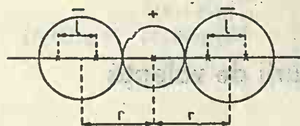


Fig. 3.4. Interacțiunea unui ion central cu doi dipoli.

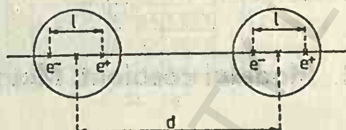


Fig. 3.5. Interacțiunea a doi dipoli identici.

unde $\mu=n_1\cdot e\cdot d$. Energia de legătură a celor doi dipoli cu ionul central este:

$$dE_1=2F_1dr \quad \text{sau} \quad E_1=2\int_{\infty}^{r}F_1dr$$

Deci energia eliberată la interacțiunea unui ion central cu doi dipoli este:

$$E_1=-\frac{2\,en\mu}{r^2}$$

Pe de altă parte, dipolii se influențează reciproc. Dacă ei se găsesc la distanța d (fig. 3.5) energia lor de interacțiune este:

$$E_2=-\frac{n_1^2\,e^2}{d}-\frac{n_1^2\,e^2}{d}+\frac{n_1^2\,e^2}{d-l}+\frac{n_1^2\,e^2}{d+l}=2n_1^2e^2\left(-\frac{1}{d}+\frac{d}{d^2-l^2}\right)=\frac{2\mu^2}{d(d^2-l^2)}\simeq\frac{2\mu^2}{d^3}$$

Dacă $\mu=n_1el$ și $d=2r$, energia de interacțiune este:

$$E_2=\frac{1}{4}\,n_1^2\,e^2\,\frac{l^2}{r^3}=\frac{1}{4}\,\frac{\mu^2}{r^3}$$

Dacă $\mu=n_1el$ și $d=2r$, energia de interacțiune este:

$$E=E_1+E_2=\frac{1}{4}\,\frac{\mu^2}{r^3}-\frac{2\,ne\mu}{r^2}$$

Respingerea reciprocă a dipolilor fiind mică, primul termen este mic. Formarea unui ion complex stabilizează sistemul respectiv. Aceasta explică faptul cunoscut din experiență că același ion central prezintă adesea numere de coordinație mai mari în combinațiile complexe de tipul amoniacaților și hidraților decît în cele de tipul sărurilor duble.

Se cunosc ioni complecși de tipul I_3^-, I_5^-, I_9^-, ICl_2^-, ICl_4^- etc. în care un ion interacționează cu molecule nepolare. Moleculele nepolare se

pot coordina datorită faptului că acestea se pot polariza în cîmpul electric al ionilor, apar astfel dipoli induși și, ca urmare, o atracție care face posibilă formarea acestor combinații.

Există însă și serioase abateri de la concluziile generale de mai sus. De exemplu, nu se poate explica de ce unele molecule cu momente de dipol permanent mai mari decît al apei sau amoniacului, nu funcționează ca liganzi.

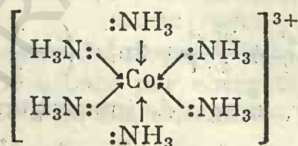
După cum se știe, intensificarea fenomenelor de polarizare determină o tranziție de la un tip de legătură ionică spre un tip de legătură covalentă.

3.4. Modelul covalent. Metoda legăturii de valență

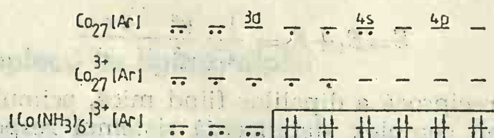
După Sidgwick [5] și Pauling [6] legătura între ionul central și ligand, cel puțin pentru o serie de complecși puternici, ca $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, este considerată ca esențial covalentă.

Sidgwick a scos în evidență faptul că prin formarea unor perechi de electroni cu electronii liganzilor se ating configurații de gaz nobil.

Sidgwick (1923) a extins la combinațiile complexe teoria lui Lewis asupra legăturii covalente ca o legătură de doi electroni. El a arătat că moleculele sau ionii (liganzii) din prima sferă de coordinație donează cîte o pereche de electroni atomului central, formînd legături covalente de doi electroni în acesta, numite *legături coordinative*. Legătura coordinativă nu se deosebește de o covalență normală decît prin proveniența celor doi electroni. În cazul covalenței coordinative, cei doi electroni provin de la același atom, pe cînd în cazul covalenței normale cei doi electroni provin unul de la un atom, iar al doilea electron de la al doilea atom. Conform acestei imagini, un ion complex de tipul $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ poate fi reprezentat astfel:



Configurația electronică a cobaltului în stare fundamentală, ca ion trivalent și cea a ionului complex arată astfel:



Atomul de cobalt pierde trei electroni pentru a se forma ionul Co^{3+}, pentru ca apoi să cîștige 12 electroni, cîte doi de la fiecare ligand. În acest mod se formează o configurație stabilă de 36 electroni corespunzînd kriptonului, gazul rar din sistem care urmează.

Pauling, folosind teoria legăturii de valență, a studiat în detaliu formarea legăturilor între liganzi și ionul central din ionii complecși, prin transferul unei perechi de electroni de la ligand la atomul central.

Pentru ca o legătură să se formeze între liganzi și un ion central, trebuie ca ionul central să aibă orbitale cu energie scăzută, capabile să

	Electroni impari	3d					4s	4p			5s	
Fe^{3+}	5	↓	↓	↓	↓	↓						Ioni liberi sau complecși cu spin maxim
Co^{3+} Fe^{2+}	4	↓↑	↓	↓	↓	↓						
Co^{2+}	3	↓↑	↓↑	↓	↓	↓						
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	1	↓↑	↓↑	↓	XX	XX	XX	XX	XX	XX		Complecși cu spin minim
$[Fe(CN)_6]^{4-}$ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$	0	↓↑	↓↑	↓↑	XX	XX	XX	XX	XX	XX		
$[Co(CN)_6]^{4-}$	1	↓↑	↓↑	↓↑	XX	XX	XX	XX	XX	XX	↓	
					$3d^2$		$4s$	$4p^3$				

Fig. 3.6. Proprietăți magnetice ale unor complecși octaedrici cu spin minim.

accepte electronii liganzilor. În acest caz, funcțiile care caracterizează aceste orbitale trebuie să se poată amesteca (hibridiza) astfel încît orbitalele de valență să aibă anumite proprietăți direcționale.

K i m b a l l [7], în 1940, a elaborat teoria hibridizării care stă la baza valențelor dirijate, folosind teoria grupurilor.

Pe baza acestor idei s-au putut interpreta proprietățile magnetice ale combinațiilor complexe octaedrice ale Fe^{2+}, Co^{3+}, Fe^{3+} și Co^{2+} cu spin minim, (proprietăți magnetice anormale) din figura 3.6.

Distribuția electronilor în ionii liberi Fe^{3+}, Co^{3+}, Fe^{2+} sau Co^{2+} în cele cinci stări d furnizează 5, 4 și 3 electroni impari cînd se ia în considerare principiul multiplicității maxime. Complecșii cu spin maxim ai acestor ioni centrali, ca $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[CoF_6]^{3-}$, $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, sînt paramagnetici și mărimea paramagnetismului corespunde numărului de electroni impari din ionii liberi. Pentru complecșii cu spin minim, ocuparea stărilor $3d^2$, $4s$ și $4p^3$ cu 12 electroni de la liganzi și formarea a șase legături determină momente magnetice care corespund la un electron impar sau compuși diamagnetici (combinații complexe anormale). Necesitatea împerechierii electronilor ionului central în orbitalele $3d$, cu eliberarea unora din orbitalele $d^2\,s\,p^3$, este cerută de teoria hibridizării care implică folosirea acestor orbitale pentru a se forma șase legături σ dirijate spre vîrfurile unui octaedru.

Apariția diamagnetismului la combinațiile complexe plan-pătratice ale Ni(II) și Co(II) decurge din hibridizarea $3d\,4s\,4p^2$, în timp ce complecșii tetraedrici ai Ni^{2+} și Co^{2+} cu hibridizarea sp^3 sînt cu spin maxim (fig. 3.7).

În acest fel se poate înțelege apariția combinațiilor complexe cu proprietăți magnetice anormale (diamagnetice) cu spin minim. Este de așteptat un tip de legătură diferit pentru combinațiile complexe cu spin maxim față de cele cu spin minim. În primele, nici o stare $3d$ a ionului central nu se ocupă cu electroni ai liganzilor. Mai degrabă trebuie să fie prezentă o legătură mai mult ionică, astfel încît momentul magnetic corespunde celui al ionului liber, adică numărul de electroni impari este dat de *principiul lui Hund* al multiplicității maxime. Pentru combinațiile complexe

cu spin minim trebuie să fie prezentă o legătură covalentă printr-o pereche de electroni. Deci se poate distinge între tipurile de legături, prin măsurarea proprietăților magnetice. Criteriul magnetic al tipului de legătură nu are o aplicabilitate generală.

		Electr. impari	3d					4s	4p			
Co^{2+}		3	↓↑	↓↑	↓	↓	↓					ioni liberi
Ni^{2+}		2	↓↑	↓↑	↓↑	↓	↓					
$[CoX_4]^{2-}$	T_d	3	↓↑	↓↑	↓	↓	↓	XX	XX	XX	XX	spin maxim
	D_{4h}	1	↓↑	↓↑	↓↑	↓	XX	XX	XX	XX		spin minim
$[NiX_4]^{2-}$	T_d	2	↓↑	↓↑	↓↑	↓	↓	XX	XX	XX	XX	spin maxim
	D_{4h}	0	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	XX	XX	XX	XX		spin minim

Fig. 3.7. Apariția diamagnetismului la complecșii plan-pătratici.

Pentru combinațiile complexe cu spin maxim s-a admis o hibridizare a stărilor *s*, *p* și *d* cu același număr cuantic. Aceștia au fost numiți de

	Electroni impari	3d					4s	4p			4d					
Fe^{3+}	5	↓	↓	↓	↓	↓										
$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	5	↓	↓	↓	↓	↓	XX	XX	XX	XX	XX	XX				sp^3d^2
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	1	↓↑	↓↑	↓	XX	XX	XX	XX	XX	XX						d^2sp^3

Fig. 3.8. Complecși interni și externi.

T a u b e [8] *complecși externi* (fig. 3.8), pe cînd cei cu spin minim *complecși interni*. Se observă că în ambele cazuri, atît pentru complecși cu spin maxim cît și pentru cei cu spin minim, se presupune formarea unor legături prin dubleți de electroni. Deci clasificarea complecșilor pe baza măsurării momentelor magnetice în complecși cu legături ionice și în complecși cu legături covalente nu este valabilă.

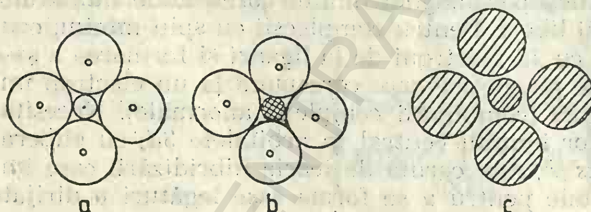
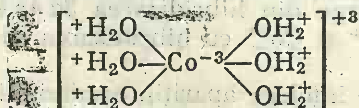


Fig. 3.9. Modele de ioni complecși.

Conform schemei lui Pauling, un ion complex ca $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ trebuie formulat astfel:



unde ionul central ar avea sarcina —3, ceea ce este foarte puțin probabil. Teoria legăturii de valență a lui Pauling este inadecvată de pildă pentru discuția complecșilor d^9. Pentru o critică a acestei metode a se vedea articolul lui L i e h r [9].

Din cele spuse anterior se poate deduce că în *teoria lui Kossel și Magnus* componentele unui ion complex sînt sfere rigide impenetrabile.

Interacţia între sfere rezultă din sarcinile sau dipolii punctuali presupuşi, plasaţi în centrul acestor sfere (fig. 3.9, *a*), şi sarcina punctuală a ionului central. În teoria cîmpului cristalin (fig. 3.9, *b*) sistemul de electroni al ionului central se găseşte sub influenţa cîmpului electric al liganzilor care se consideră ca fiind sarcini punctuale sau dipoli punctuali. Deci în acest caz nu se ia în considerare structura liganzilor. Acest model este o extindere a modelului ionic. În cadrul unui model covalent (fig. 3.9, *c*) se ia în considerare structura electronică atît a ionului central cît şi a liganzilor.

3.5. Teoria cîmpului cristalin

Interacţiunea dintre ionul central şi liganzii care posedă sarcini electrice sau sînt dipoli poate fi privită ca o perturbaţie suferită de ionul central în cîmpul generat de liganzi, perturbaţie care se poate trata cu metodele consacrate din calculul perturbaţiilor. Întrucît primele calcule de acest tip s-au referit la perturbaţiile suferite de un ion inserat într-o reţea cristalină, teoria s-a numit *teoria cîmpului cristalin*. În teoria cîmpului cristalin, liganzii, consideraţi sarcini electrice aşezate în jurul ionului central în mod simetric, generează un cîmp electric. Se face deci abstracţie de natura liganzilor. Cîmpul electrostatic al liganzilor interacţionează cu sistemul de electroni *d* ai unui ion central dintr-un complex de coordinaţie. Această interacţiune se poate trata calitativ cu ajutorul teoriei grupurilor (v. pag. 17) sau cantitativ cu ajutorul mecanicii cuantice.

3.5.1. Calculul cantitativ în cazul configuraţiei $(3d)^1$

Configuraţia electronică $(3d)^1$ apare în ionul Ti^{3+}, care poate fi inclus într-un complex octoedric, de exemplu $[TiCl_6]^{3-}$. Într-un model simplificat acţiunea liganzilor asupra sistemului electronic $3d$ al ionului central se poate reduce la acţiunea unui cîmp electric de o anumită simetrie asupra ionului central. Această interacţiune se poate trata cu metoda perturbaţiei dacă interacţiunea este slabă, ceea ce se presupune în cazul unor combinaţii ionice în care nu există suprapuneri ale păturilor electronice. Ecuaţia lui Schrödinger, pentru un atom sau ion dintr-un complex, se scrie:

$$\widehat{H}\psi = E\psi \tag{3.3}$$

unde

$$\widehat{H} = -\frac{1}{2}\Sigma_i\Delta_i^2 - \Sigma_i\frac{Z}{r_i} + \Sigma_{ij}\frac{1}{r_{ji}} + \Sigma_i\xi(r_i)\vec{l_i}\times\vec{s_i} + \Sigma_{il}\frac{Z_l}{r_{il}} - \Sigma_{i,l'}\frac{\mu_{l'}}{r_{il'}^2} \tag{3.4}$$

Însumările în raport cu i şi j se extind la toţi electronii ionului central şi însumările în raport cu l şi l' la toţi liganzii. Cei doi termeni finali se referă la perturbaţia electrostatică exercitată de liganzii, care pot fi ioni şi respectiv dipoli, asupra ionului central.

Problema de mai sus (3.3), cu operatorul (3.4), nu este separabilă. Aceasta se poate face separabilă neglijînd termenii $\frac{1}{r_{ji}}$ al căror efect se poate, în parte, descrie alegînd un Z_{ef} în loc de Z. De asemenea, interacțiunea spin-orbită (termenul al patrulea) este neglijabilă.

În aproximația separabilă, operatorul (3.4) devine

$$\widehat{H}=-\frac{1}{2}\Sigma_i\Delta_i^2-\Sigma_i\frac{Z_{ef}}{r_i}+\Sigma_{il}\frac{Z_l}{r_{i,l}}-\Sigma_{i,l'}\frac{\mu_{l'}}{r_{i,l'}^2} \qquad (3.5)$$

Primul termen din hamiltonianul (3.4) se referă la energia cinetică, al doilea la energia potențială și al treilea la repulsia interelectrică.

Pentru comoditate se rezolvă prima dată ecuația lui Schrödinger cu primii doi termeni din operatorul $\widehat{H}$. Ca urmare a acestui calcul, electronii se clasifică după orbitalele pseudo-hidrogenoide de tipul ψ_{nlm_s} cu energii care depind de numerele cuantice n și l ($E=E(n, l)$).

În al doilea rînd, se admite că asupra stărilor electronice obținute acționează perturbația datorită liganzilor. Cu alte cuvinte se face un calcul de perturbație asupra bazei de funcții proprii monoelectronice ψ_{nlm}, folosind ca operator de perturbație ultimii doi termeni ai hamiltonianului de mai sus (3.5).

În cazul unui ion complex de tipul $[TiCl_6]^{3-}$ atomul central are configurația $(3d)^1$ și cu liganzi care pot fi considerați ca sarcini simple negative, cu numărul de coordinație șase și structura octaedrică, ultimul dintre cei doi termeni ai operatorului de perturbație este nul.

Calculul numeric al energiei cere rezolvarea următoarei ecuații seculare:

$$\begin{vmatrix} H_{aa}-E & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{bb}-E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{cc}-E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{dd}-E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{ee}-E \end{vmatrix}=0$$

Într-un calcul calitativ s-a văzut că sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului octaedric, funcțiile $3d$ se transformă în două subgrupe de funcții care aparțin la reprezentările ireductibile E_g și T_{2g}.

În conformitate cu teorema de necombinare, totdeauna sînt nule elementele de matrice între funcții proprii care aparțin la reprezentări ireductibile diferite și chiar acelea care aparțin la aceeași reprezentare ireductibilă, dacă funcțiile proprii diferă, așa cum se întîmplă adesea, cel puțin prin caracterul unei operații de simetrie.

Pentru aceste motive, elementele de matrice nediagonale sînt nule în determinantul secular de mai sus.

Numărul rădăcinilor problemei seculare este egal cu numărul reprezentărilor ireductibile, adică există două rădăcini ale ecuației seculare. În consecință, trei rădăcini sînt reale și egale și două rădăcini sînt reale și egale. Gradul de degenerare al energiei este egal cu gradul de degenerare al reprezentărilor ireductibile respective:

$$E_{(T_{2g})}=H_{aa}=H_{bb}=H_{cc}, \quad E_{(E_g)}=H_{dd}=H_{ee}$$

O integrală ca de exemplu H_{aa} este notată astfel:

$$H_{aa}=\int d\varepsilon_3 V_s \, d\varepsilon_3 d\tau=(a|V_s|a)$$

şi este o integrală cu funcţii proprii reale (3d). Este însă mai convenabil să se exprime acestea sub formă de funcţii proprii ψ_{nlm} imaginare.

Stările posibile ale unui electron 3d sînt reprezentate de baza de funcţii proprii atomice:

$$d\gamma_1=(0)=f(r)\sqrt{\frac{1}{12}}(3z^2-r^2=3d_{z^2}=e$$

$$d\gamma_2=\sqrt{\frac{1}{2}}[(2)+(-2)]=f(r)\frac{1}{2}(x^2-y^2)=3d_{x^2-y^2}=d$$

$$d\varepsilon_1=-i\sqrt{\frac{1}{2}}[(2)-(-2)]=f(r)\cdot xy=3d_{xy}=c \tag{3.6}$$

$$d\varepsilon_2=\sqrt{\frac{1}{2}}[(1)+(-1)]=f(r)\cdot xz=3d_{xz}=b$$

$$d\varepsilon_3=-i\sqrt{\frac{1}{2}}[(1)-(-1)]=f(r)\cdot yz=3d_{yz}=a$$

Ţinînd seama de aceste definiţii, integralele de mai sus devin:

$$\begin{aligned} H_{aa}&=(a|V_s|a)=(1|V_s|1)=(\psi_{321s}, V_s\,\psi_{321s})\\ H_{bb}&=(b|V_s|b)=(1|V_s|1)\\ H_{cc}&=(c|V_s|c)=(2|V_s|2)+(2|V_s|-2)\\ H_{dd}&=(d|V_s|d)=(2|V_s|2)-(2|V_s|-2)\\ H_{ee}&=(e|V_s|e)=(0|V_s|0)\end{aligned} \tag{3.7}$$

Deoarece liganzii sînt sarcini negative, operatorul de perturbaţie V_s are expresia:

$$V_s=\sum_{l=1}^{6}\frac{1}{r_{i,l}} \tag{3.8}$$

Deoarece distanţa $r_{i,l}$ dintre centrul de greutate al unui ligand care este un punct fix şi electronul 3d care este mobil nu este constantă, aceasta se exprimă printr-o dezvoltare în serie:

$$\frac{1}{r_{il}}=\Sigma_k\Sigma_m\frac{(k-|m|)!}{(k+|m|)!}\cdot\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}P_k^{|m|}(\cos\theta_i)\,P_k^{|m|}(\cos\theta_l)\,e^{im(\varphi_i-\varphi_l)} \tag{3.9}$$

Avînd în vedere această expresie, o integrală de tipul $(2|V_s|2)$ se poate scrie:

$$(2|V_s|2)=(2|V|2)=\Sigma_l\Sigma_k\Sigma_m\int_0^\infty R(r)_{3d}\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}r^2\,dr\int_0^\pi[P_2^2(\cos\theta_i)]^2\cdot$$

$$\cdot P_k^{|m|}(\cos\theta_i)\cdot P_k^{|m|}(\cos\theta_l)\cdot\sin\theta_i\cdot d\theta_i\cdot\int_0^{2\pi}e^{im(\varphi_i-\varphi_l)}\,d\varphi_i$$

Integrala în raport cu r se exprimă prin parametrii $G(K)$, care de obicei nu se calculează ci se determină semiempiric din date experimentale. Rezolvînd integralele de tipul de mai sus, se obţin:

$$(2|V|2)=\Sigma_l[G(0)-\frac{1}{7}P_2^0(\cos\theta_l)\,G(2)+\frac{1}{21}P_4^0(\cos\theta_l)\,G(4)]$$

$$(1|V|1)=\Sigma_l[G(0)+\frac{1}{14}P_2^0(\cos\theta_l)\,G(2)-\frac{4}{21}P_4^0(\cos\theta_l)\,G(4)]$$

$$(0|V|0)=\Sigma_l[G(0)+\frac{1}{7}P_2^0(\cos\theta_l)G(2)-\frac{2}{7}P_4^0(\cos\theta_l)\,G(4)] \qquad (3.10)$$

$$(2|V|-2)=\Sigma_l[e^{4i\varphi_l}\frac{5}{24}P_4^4(\cos\theta_l)G(4)]$$

În aceste expresii $P_l^{|m|}$ reprezintă numai partea unghiulară a polinoamelor lui Legendre. Alte integrale sînt nule din consideraţii de simetrie. Dacă m este unu, doi sau trei, integralele corespunzătoare îşi schimbă semnul sau devin imaginare. De exemplu $(2|V|0)$ îşi schimbă semnul. Energia reprezentată de astfel de integrale nu poate să-şi schimbe valoarea, deci integrala respectivă trebuie să fie zero.

Polinoamele lui Legendre care intră în expresiile (3.10) se pot dezvolta astfel:

$$P_2^0(x)=3x^2-1,\, P_4^0=\frac{35}{8}x^2-\frac{15}{4}x^2+\frac{3}{8} \text{ şi } P_4^4(\cos\theta)=\sin\theta$$

În cazul unui ion complex, octaedric, în care liganzii sînt numerotaţi ca în figura 3.10, coordonatele acestora care trebuiesc introduse în expresiile (3.10) sînt următoarele:

Pentru liganzi 1 şi 6, $r_l=R$, şi $\theta_6=0$ sau π ($\cos\theta_l=\mp1$). Pentru liganzii 2, 3, 4 şi 5, $r_l=R$, $\theta_l=90°$, $\varphi_l=0, \frac{\pi}{2}$, π şi respectiv $3\,\frac{\pi}{2}$. În acest caz expresiile (3.10) devin:

$$(2|V|2)=6G(0)+\frac{1}{6}G(4) \qquad (1|V|1)=6G(0)-\frac{2}{3}G(4)$$

$$(0|V|0)=6G(0)+G(4) \qquad (2|V|-2)=5/6G(4)$$

Ţinînd seama de aceste expresii, rădăcinile ecuaţiei seculare devin:

$$E_{(T_{2g})}=H_{aa}=H_{bb}=H_{cc}=6G(0)-\frac{2}{3}G(4);\; E_{(E_g)}=H_{dd}=H_{ee}=6G(0)+G(4)$$

Termenul $G(0)$ este egal pentru toate stările. El se poate neglija.

Faptul se reduce la o deplasare a originii în scara energiei. În consecinţă, cele două subnivele în care se scindează nivelul $3d$ sînt separate între ele cu o diferenţă de energie egală cu $5/3G(4)$ care se notează cu Δ (fig. 3.11).

Electronul $3d$ al ionului Ti^{3+} se găseşte de obicei pe nivelul cel mai sărac în energie T_{2g}. Prin absorbţie de energie, el poate fi excitat pe nivelul E_g. Prin revenirea acestui electron pe nivelul T_{2g}, ionul complex emite

o radiaţie. Complecşii titanului trivalent sînt de culoare violetă şi au o bandă de absorbţie cu un maxim la circa 50 mμ. Aceasta corespunde la o frecvenţă egală cu 18 000 cm^{-1}, adică 0,082 unităţi atomice de energie (fig. 3.12). Ţinînd seama de aceasta, se poate scrie:

$$\Delta = \frac{5}{3} G(4) = 18\,000 \quad \text{de unde} \quad G(4) = 10\,800 \ cm^{-1}$$

Datorită efectului Jahn-Teller (v. pag. 236) simetria octaedrică poate fi distrusă, complexul hexacoordinat devine tetragonal. Într-o astfel de

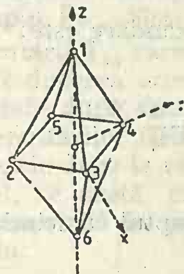


Fig. 3.10. Numerotarea liganzilor într-un complex octaedric.

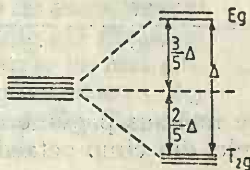


Fig. 3.11. Scindarea nivelului energetic 3*d* în cîmp de simetrie octaedrică.

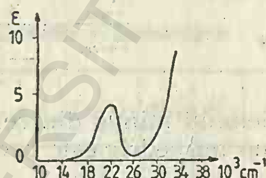


Fig. 3.12. Spectrul de absorbţie al ionului $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

ipoteză diagrama nivelelor energetice are aspectul din figura 3.13. Scindarea termenului fundamental T_{2g} este indicată de măsurători magnetice [11]. Prima tratare mecanic cuantică a configuraţiei $(3d)^1$ într-un cîmp de simetrie octaedrică a fost realizată de F. E. Ilse şi H. Hartmann [12].

Atunci cînd combinaţia respectivă are o altă simetrie decît cea octaedrică, calculul se face în mod analog. Relaţiile (3.10) se particularizează în cazul unui complex tetraedric — de tip $[Ti^{III}X_4]$, ţinînd seama de faptul că unghiurile θ_l sînt $\theta = 54°44'$ şi respectiv $\pi - 54°44'$ ($\cos\theta_l = \pm\sqrt{1/3}$). Valorile numerice ale integralelor monoelectronice devin:

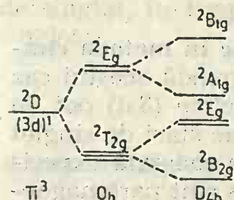


Fig. 3.13. Diagrama nivelelor energetice ale complecşilor cu configuraţie $(3d)^1$.

Fig. 3.14. Scindarea nivelului energetic 3*d* în cîmp tetraedric.

$$(2|V|2) = 4G(0) - \frac{1}{54} G(4),$$

$$(1|V|1) = 4G(0) + \frac{8}{27} G(4)$$

$$(0|V|0) = 4G(0) - \frac{4}{9} G(4), \qquad (2|V|-2) = -\frac{10}{27} G(4)$$

Energiile căutate au valorile:

$$E_{T_2} = H_{aa} = H_{bb} = H_{cc} = 4G(0) + \frac{8}{27} G(4)$$

$$E_{(E)} = H_{ee} = H_{dd} = 4G(0) - 4/9 G(4)$$

Aceasta arată că nivelul energetic $3d$ de cinci ori degenerat se scindează într-un cîmp tetraedric în două subnivele. Rezultatul este analog cazului octaedric, cu deosebirea că ordinea nivelelor în scara energiei este inversată (fig. 3.14). Diferența între cele două nivele este:

$$E_{(T_2)} - E_{(E)} = 4G(0) + \frac{8}{27}G(4) - 4G(0) + \frac{4}{9}G(4) =$$

$$= \left(\frac{8}{27} + \frac{4}{9}\right)G(4) = \left(\frac{8}{27} + \frac{12}{27}\right)G(4) = \frac{20}{27}G(4) = \Delta_{tetr.}$$

Se știe că $\Delta_{oct} = \frac{5}{3}G(4)$. Raportul parametrilor de scindare este:

$$\frac{\Delta_{oct.}}{\Delta_{tetr.}} = \frac{\frac{5}{3}G(4)}{-\frac{20}{27}G(4)} = -\frac{5 \cdot 27}{3 \cdot 20} = -\frac{5 \cdot 3 \cdot 9}{3 \cdot 5 \cdot 4} = -\frac{9}{4}$$

Semnul minus din relația de mai sus provine din faptul că scindarea în cîmp tetraedric este inversă celei din cîmp octaedric.

3.5.2. Combinații complexe cu ioni centrali cu configurație electronică $(3d)^2$

Pentru ionii centrali cu configurații electronice ($3d$) polielectronice (d^n cu $n \neq 0$, 1, 9, 10) este necesar să se ia în considerație repulsia electronilor între ei, adică termenul $\Sigma_{ij} \frac{1}{r_{ij}}$ din operatorul $\widehat{H}$ al energiei totale. Dacă se consideră întîi atomul separabil sub efectul cîmpului liganzilor și în al doilea rînd repulsia interelectronică a electronilor atomului central din complex, procedeul se numește *metoda cîmpului puternic*. Dacă se inversează cele două interacții procedeul se numește *metoda cîmpului slab*.

3.5.2.1. **Configurația $(3\,d)^2$ într-un complex octaedric în metoda cîmpului puternic.** a) O combinație complexă care să corespundă acestui caz poate fi $[V(H_2O_6)]^{3+}$. Cei doi electroni în nivelele energetice ($3\,d$) pot da naștere la două tipuri de stări. În acest sens, se pot obține stări de singlet pentru care $S=0$ și stări de triplet pentru care $S=1$. Se constată experimental că combinațiile complexe de tipul enunțat mai sus sînt paramagnetice, ceea ce arată că cei doi electroni au spini paraleli. Aceasta înseamnă că starea fundamentală a complexului este o stare de triplet. Este suficient să luăm în considerare numai starea de triplet.

Deoarece hamiltonianul comută nu numai cu S ci și cu M_S problema seculară se factorizează în trei părți care corespund la cîte una din cele trei valori posibile ale lui $M_S(+1,\ 0,\ -1)$. Se consideră mai jos numai cazul $M_S=+1$; energia celor trei componente este egală, deoarece hamiltonianul nu acționează asupra coordonatei de spin. Cu cei doi electroni care ocupă nivelele energetice T_{2g} și E_g se pot realiza trei configurații (fig. 3.15).

$$\Gamma_{\varphi_a} = (t_{2g})^2;\ \Gamma_{\varphi_b} = (t_{2g})(e_g);\ \Gamma_{\varphi_c} = (e_g)^2$$

Reprezentările ireductibile care corespund acestor configurații se obțin multiplicînd reprezentările ireductibile, după cum urmează:

$$\Gamma_{\varphi_a} = T_{2g} \cdot T_{2g} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$$

$$\Gamma_{\varphi_b} = E_g \cdot T_{2g} = T_{1g} + T_{2g} \qquad (3.11)$$

$$\Gamma_{\varphi_c} = E_g \cdot E_g = A_{1g} + A_{2g} + E_g$$

Pentru exemplificare, să luăm o reprezentare polielectronică, de exemplu Γ_{φ_a}. Sistemul de caractere este dat de pătratul caracterelor reprezentării T_{2g} care se regăsesc în tabelul 3.2.

Reducerea acestor reprezentări reductibile după sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului octaedric duce la rezultatele de mai sus. Astfel, se arată că reprezentarea A_{1g} este cuprinsă în produsul $T_{2g} \cdot T_{2g}$ prin relația:

$$n_{A_{1g}} = \frac{1}{48}(9+6+3+6+9+6+3+6) = \frac{48}{48} = 1$$

Tabelul 3.2

Caracterele reprezentării Γ_{φ_a}

Γ_{φ_a}	E	$6C_4$	$3C_2$	$6C_2'$	$8C_3$	i	...
χ	9	1	1	1	0	9	...

Fig. 3.15. Configurații de triplet.

Nu toate reprezentările ireductibile care apar în relațiile (3.11) pot fi realizate ca stări de triplet. Astfel, $(e_g)^2$ se poate realiza în patru feluri, deoarece există patru moduri de a combina două cîte două funcțiile proprii e_g notate cu e și c: (ec), (ce), (ee) și (cc).

Se vede însă că ultimele două expresii nu pot reprezenta decît stări de singlet, în timp ce din primele două se poate forma o combinație de singlet:

$$\sqrt{\frac{1}{2}}[(e^+c^-)-(e^-c^+)] = {}^1\Gamma(A_{1g})$$

și una de triplet:

$$(e^+c^+), \sqrt{\frac{1}{2}}[(e^+c^-)+(e^-c^+)] \text{ și } (e^-c^-)$$

Aceste funcții produs corespund unui triplet ${}^3\Gamma(A_{2g})$. Dintre acestea interesează numai (e^+c^+) care corespunde la $M_S=1$, pentru motivele expuse mai sus.

Analog, configurația $(t_{2g})^2$ dă o singură componentă ireductibilă ${}^3T_{1g}$, deoarece există trei moduri de a dispune doi electroni cu spin egal într-un grup de trei orbitale degenerate și aceste trei moduri formează o unică reprezentare ireductibilă.

Cei doi termeni T_{1g} și T_{2g} care derivă din configurația $(t_{2g})^1$ $(e_g)^1$ pot fi ambii stări de triplet.

Funcțiile proprii care rezultă și energiile respective sînt date în tabelul 3.3.

Tabelul 3.3

Funcțiile proprii și energiile configurației $(3d)^2$

Configurația de aproximație zero	$\varphi(\gamma_i)$	Componente ireductibile	$\psi(\Gamma_i)$	Energia de aproximație zero	Elemente diagonale ale energiei de repulsie interelectronică
$(e_g)^2$	(e^+c^+)	$^3A_{2g}$	(e^+c^+)	$1{,}2\Delta$	$A-8B$
$(t_{2g})^2$	(a^+b^+)	$^3T_{1g}$	(a^+b^+)	$-0{,}8\Delta$	$A-5B$
	(a^+d^+)		(a^+d^+)	$-0{,}8\Delta$	$A-5B$
	(b^+d^+)		(b^+d^+)	$-0{,}8\Delta$	$A-5B$
$(t_{2g})(e_g)$	(a^+e^+)	$^3T_{2g}$	$-\frac{1}{2}(a^+e^+)+\frac{3}{2}(a^+c^+)$	$0{,}2\Delta$	$A-8B$
	(a^+c^+)		$\frac{1}{2}(b^+e^+)+\frac{3}{2}(b^+c^+)$	$0{,}2\Delta$	$A-8B$
	(b^+e^+)		(d^+e^+)	$0{,}2\Delta$	$A-8B$
	(b^+c^+)	$^3T_{1g}$	$\frac{3}{2}(a^+e^+)+\frac{1}{2}(a^+c^+)$	$0{,}2\Delta$	$A+4B$
	(d^+e^+)		$\frac{3}{2}(b^+e^+)-\frac{1}{2}(b^+c^+)$	$0{,}2\Delta$	$A+4B$
	(d^+c^+)		(d^+c^+)	$0{,}2\Delta$	$A+4B$

Prin determinarea elementelor de matrice diagonale, problema este aproape rezolvată. Un singur element de matrice nediagonal rămîne diferit de zero și anume cel între $^3T_{1g}\,(t_{2g})^2$ și $^3T_{1g}\,(t_{2g}\cdot e_g)$. Acesta are valoarea:

$$\left(a^+b^+,\ \Sigma_{ij}\frac{1}{r_{ij}}c^+d^+\right)=-6B$$

Se observă că între stările $^3T_{1g}\,(t_{2g})^2$ și $^3T_{1g}\,(t_{2g}\cdot e_g)$ apare o interacție de configurație. Valorile definitive ale energiilor celor două nivele se obțin numai după rezolvarea ecuației seculare care descrie interacția de configurație între cele două stări:

$$\begin{matrix}(a^+b^+)\\(c^+d^+)\end{matrix}\begin{vmatrix}-0{,}8\Delta+A-5B-E & -6B\\ -6B & 0{,}2\Delta+A+4B-E\end{vmatrix}=0$$

Dacă se ia $B=700\ cm^{-1}$ (861 în ionul liber) și $\Delta=18\,000\ cm^{-1}$ se poate prevedea pentru configurația $(3d)^2$ în stare de triplet succesiunea de nivele

energetice din figura 3.16. Un alt mod de a reprezenta cele de mai sus se observă în figura 3.17. Pe baza acestei scheme se poate prevedea că spectrul în vizibil al complecșilor de tipul $[V(H_2O)_6]^{3+}$ conține trei benzi. În realitate, se observă mai ușor două benzi ale acestor complecși și a

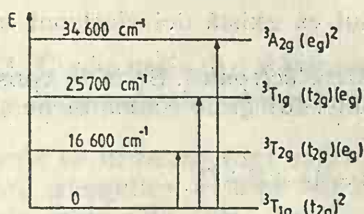


Fig. 3.16. Succesiunea componentelor de triplet ale configurației ($3d^2$).

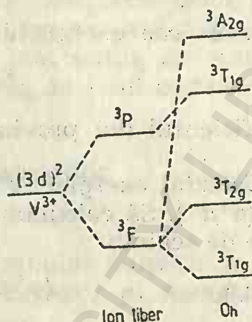


Fig. 3.17. Scindarea termenilor de triplet ai configurației $(3d)^2$ în cîmp octaedric.

treia mai greu. Benzile de absorbție ale principalelor combinații complexe ale V(III) hexacoordinat, se observă în tabelul 3.4.

Tabelul 3.4

Spectrele de absorbție ale complecșilor octaedrici V(III)

Compus	${}^3T_{1g}\to{}^3T_{2g}$	${}^3T_{1g}\to{}^3T_{1g}({}^3P)$	Δ	B
$V(H_2O_6)^{3+}$ (alaun)	17 800	28 700	19 000	614
$(VF_6)^{3-}$	14 800	23 000	16 100	627
$(VCl_6)^{3-}$	11 050	18 020	12 000	536
$(V(CN)_6)^{3-}$	22 200	28 600	23 850	550
$(V(NCS)_6]^{3-}$	16 700	24 000		

Absorbția ${}^3T_{1g}\to{}^3T_{1g}({}^3P)$ a ionului $[V(NCS)_6]^{3-}$ la 24 000 cm^{-1} avînd o mare intensitate E=7 200 l cm^{-1} mol^{-1} este probabil o bandă cu transfer de sarcină.

Spectrul de absorbție al $[VCl_6]^{3-}$ octaedric în eutecticul LiCl/KCl la 400°C este dat în figura 3.18.

b) *Calculul energiei de aproximație zero.* Energia de aproximație zero se calculează după următorul procedeu. Se ține seama de valorile energiei celor două subnivele T_{2g} și E_g:

$$E_{(T_{2g})}=6G(0)-\frac{2}{3}G(4)$$

$$E_{(E_g)}=6G(0)+G(4)$$

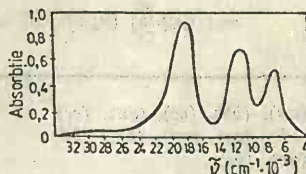


Fig. 3.18. Spectrul de absorbție al $[VCl_6]^{-3}$.

Nu se ține seama de $6G(0)$ care dispare cînd se face diferența între nivele. Deoarece am notat diferența dintre nivele cu Δ, rezultă:

$$G(4)=0,6\Delta \quad \text{iar} \quad -\frac{2}{3}G(4)=-0,4\Delta$$

În acest caz energia de aproximație zero a configurației $(t_{2g})^2$ este:

$$E_{(t_{2g})^2}=2(-0,4\Delta)=-0,8\Delta$$

Coeficientul doi provine din faptul că există doi electroni în configurație.

c) *Calculul energiei de repulsie interelectronică*. Se ia în considerație funcția (a^+d^+). Să calculăm valoarea unei integrale coulombiene și a unei integrale de schimb:

$$(a^+d^+, V\, a^+d^+)=A-2B+C$$

$$(a^+d^+, V\, d^+a^+)=-3B-C$$

Suma acestor integrale dată în parametrii Racah este $A-5B$. Valorile integralelor coulombiene și de schimb [13] sînt date în tabelul 3.5. Pentru energia $^3T_{1g}$ calculele se dezvoltă astfel:

$$\left(\left[\frac{\sqrt{3}}{2}(a^+e^+)+\frac{1}{2}(a^+c^+)\right], V\left[\frac{\sqrt{3}}{2}(a^+e^+)+\frac{1}{2}(a^+c^+)\right]\right)=$$

$$=\frac{\sqrt{3}}{2}\,\frac{\sqrt{3}}{2}(a^+e^+, Va^+e^+)+\frac{\sqrt{3}}{2}\,\frac{1}{2}(a^+e^+, Va^+c^+)+$$

$$+\frac{\sqrt{3}}{2}\cdot\frac{1}{2}(a^+c^+, Va^+e^+)+\frac{1}{4}(a^+c^+, Va^+c^+)+\frac{3}{4}(a^+e^+, Ve^+a^+)+$$

$$+\frac{\sqrt{3}}{4}(a^+e^+, Vc^+a^+)+\frac{\sqrt{3}}{4}(a^+c^+, Ve^+a^+)+\frac{1}{4}(a^+c^+, Vc^+a^+)=$$

$$=\frac{3}{4}(A+2B+C)+\frac{\sqrt{3}}{4}2B\sqrt{3}+\frac{\sqrt{3}}{4}2B\sqrt{3}+\frac{1}{4}(A-2B+C)-$$

$$-\frac{3}{4}(B+C)+\frac{\sqrt{3}}{4}B\sqrt{3}+\frac{\sqrt{3}}{4}B\sqrt{3}-\frac{1}{4}(3B+C)=A-4B$$

Tabelul 3.5

Valorile unor integrale coulombiene și de schimb

Cuplaj (xy)	$C=(xy, \sum\frac{1}{r_{ij}}xy)$	$A=(xy, \sum\frac{1}{r_{ij}}yx)$
(aa), (bb), (cc), (dd), (ee)	$A+4B+3C$	—
(ab), (ac), (ad), (bc), (bd)	$A-2B+C$	$3B+C$
(ae), (be)	$A+2B+C$	$B+C$
(ce), (de)	$A-4B+C$	$4B+C$
(cd)	$A+4B+C$	C

3.5.2.2. **Efectul nefelauxetic.** Parametrii de repulsie interelectronică A, B, C sînt mai mici pentru ionii complecși decît pentru ionii liberi. Acest efect se numește *efect nefelauxetic.* În consecință, electronii d ai ionului central se suprapun în parte peste grupele liganzilor și deci în medie sînt mai îndepărtați de ionul central în complecși decît în ionul liber. Deci, electronii d ai ionului central se suprapun mai puțin între ei în ionii complecși și prin urmare se resping mai puțin, de aceea parametrii de repulsie interelectronică sînt mai mici, în ionii complecși.

3.5.3. Configurația $(3d)^5$ într-un complex tetraedric în metoda cîmpului puternic

În cele ce urmează vom aplica metoda cîmpului puternic la calculul diagramei energetice a unui ion complex tetraedric al manganului în treapta de oxidare doi [14].

Tabelul 3.6

Sistemul de caractere reductibile în cîmp tetraedric

Γ	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
χ_{φ_e}	2	−1	2	0	0
$\chi_{\varphi_{t_2}}$	3	0	−1	1	−1

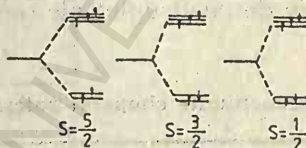


Fig. 3.19. Subconfigurațiile posibile ale Mn^{2+}.

Din configurația $(3d)^5$ rezultă termeni de sextet $S=5/2$, cuartet $S=3/2$ și dublet $S=1/2$, conform figurii 3.19.

Subconfigurațiile posibile și reprezentările ireductibile sînt $(t_2^4\,e)$ din care derivă componentele $^4T_1$, $^4T_2$, $^2A_1$, $^2A_2$, 2^2E, 2^2T_1, 2^2T_2; $(t_2^2\,e^3)$ din care derivă: $^4T_1$, $^4T_2$, $^2A_1$, $^2A_2$, 2^2E, 2^2T_1, 2^2T_2 și $(t_2^3\,e^2)$ din care derivă componentele: $^6A_1$, $^4A_1$, $^4A_2$, 2^4E, $^4T_1$, $^4T_2$, 2^2A_1, 2^2A_2, 3^2E, 4^2T_1, 4^2T_2. În cele ce urmează sînt suficienți termenii de sextet și de cuadruplet pentru interpretarea spectrului de absorbție. Sistemul de caractere reductibile în cîmp tetraedric este dat în tabelul 3.6.

Energia de aproximație zero a acestor configurații este:

$$E(t_2^4e)=4\left[4G(0)+\frac{8}{27}G(4)\right]+4G(0)-\frac{4}{9}G(4)=20G(0)+\frac{20}{27}G(4)=$$

$$=20G(0)+\frac{20}{27}\cdot\frac{3}{5}\Delta=20G(0)+\frac{20}{45}\Delta$$

$$E(t_2^3e^2)=20G(0)$$

$$E(t_3^2e^3)=20G(0)-\frac{20}{45}\Delta$$

Menţionăm că în cele ce urmează s-au folosit orbitalele $3d$ de tipul:

$$|20> \sim \frac{1}{2}(2z^2-x^2-y^2)=d; \quad -\sqrt{\frac{1}{2}}[|21>-|2-1>] \sim \sqrt{3}\,xz=b$$

$$\frac{1}{2}[|22>+|2-2>] \sim \frac{\sqrt{3}}{2}(x^2-y^2)=e; \quad \frac{1}{i\sqrt{2}}[|22>-|2-2>] \sim \sqrt{3}\,xy=a$$

$$\frac{1}{2}[|21>+|2-2>] \sim \sqrt{2}\,yz=c$$

Adoptînd metoda cîmpului puternic avem posibilitatea de a exprima energia diferitelor nivele ale configuraţiei d^5 în funcţie de parametrii de repulsie interelectronică $B_{\gamma\gamma'}$ şi $C_{\gamma\gamma}'$ specializaţi pentru cele două subnivele tetraedrice e şi t_2 şi deci să putem deduce din datele spectroscopice valorile lui B_{33}, B_{35} şi B_{55} şi cele corespunzătoare pentru $C_{\gamma\gamma'}$ capabile de a da informaţie asupra covalenţei orbitalelor e şi t_2, chiar dacă în acest fel valoarea lui Δ, care se obţine numai din corecţii datorate unor perturbaţii de ordinul al doilea, se determină cu o mai mică exactitate.

Autofuncţiunile au fost obţinute prin analogie cu autofuncţiunile cunoscute ale configuraţiei d^2 în cîmp puternic, făcînd uz de izomorfismul între stările de cuadruplet ale configuraţiei d^5 şi produsul dintre sextetul

Tabelul 3.7

Autofuncţiunile cîmpului puternic pentru configuraţia $(3d)^5$ ($M_S=3/2$)

$$\psi(^6A_1)=\sqrt{\frac{1}{5}}[(c^-b^+a^+d^+e^+)+(c^+b^-a^+d^+e^+)+(c^+b^+a^-d^+e^+)+(c^+b^+a^+d^-e^+)+(c^+b^+a^+d^+e^-)]$$

$$\psi(^4A_2)=\sqrt{\frac{1}{2}}[(c^+b^+a^+e^2)+(c^+b^+a^+d^2)]$$

$$\psi(^4A_1)=\sqrt{\frac{1}{30}}[2(c^-b^+a^+d^+e^+)+2(c^+b^-a^+d^+e^+)+2(c^+b^+a^-d^+e^+)-3(c^+b^+a^+d^-e^+)-3(c^+b^+a^+d^+e^-)]$$

$$\psi(a^4E_e)=\sqrt{\frac{1}{2}}[(c^+b^+a^+d^2)-(c^+b^+a^+e^2)]$$

$$\psi(b^4E_e)=\sqrt{\frac{1}{2}}[(c^+b^-a^+d^+e^+)-(c^-b^+a^+d^+e^+)]$$

$$\psi(a^4T_{1z})=\sqrt{\frac{1}{2}}[(b^2a^+d^+e^+)+(c^2a^+d^+e^+)]$$

$$\psi(b^4T_{1z})=\sqrt{\frac{1}{2}}[(c^+b^+a^2d^+)+(c^+b^+d^+e^2)]$$

$$\psi(c^4T_{1z})=\sqrt{\frac{1}{2}}[(c^+b^+a^2d^+)-(c^+b^+d^+e^2)]$$

$$\psi(a^4T_{2a})=\sqrt{\frac{1}{2}}[(c^+b^+a^2e^+)+(c^+b^+d^2e^+)]$$

$$\psi(b^4T_{2a})=\sqrt{\frac{1}{2}}[(c^+b^+a^2e^+)-(c^+b^+d^2e^+)]$$

$$\psi(c^4T_{2a})=\sqrt{\frac{1}{2}}[(b^2a^+d^+e^+)-(c^2a^+d^+e^+)]$$

${}^6A_1(d^5)$ cu configurația (dp^+d^-) unde dp^+ reprezintă un pozitron d. Aceste autofuncțiuni sînt date în tabelul 3.7 din care rezultă evident că toți cuadrupleții lui d^5 se pot reprezenta în medie și în aproximație de zero, ca provenind din configurația $(t_2)^3(e)^2$, ceea ce face să se întrevadă faptul că integralele de repulsie electrostatică de care depind pozițiile nivelelor energetice de cuadruplet vor fi cel puțin de tipul B_{35}, C_{35} (tabelul 3.8).

Tabelul 3.8

Matricele complete ale cîmpului puternic

	$10A-8B_{33}-8B_{35}+2C_{35}+5C_{35}-E$	0	$6\overline{B}$	
${}^4T_1$	0	$10A-4B_{33}-11B_{35}-10B_{55}+2C_{33}+1/2B_{35}+5/2C_{55}-E$	Δ	$=0$
	$6\overline{B}$	Δ	$10A-4B_{33}-11B_{35}-10B_{55}+2C_{33}+5/2(C_{35}+C_{55})-E$	

${}^4E$	$10A-7B_{35}-14B_{55}+2C_{33}+3C_{35}-E$	$2\sqrt{3}\,B_{35}$	$=0$
	$2\sqrt{3}\,B_{35}$	$10A-8B_{33}-8B_{35}-6B_{55}+2C_{35}+3C_{35}-E$	

	$10A-4B_{33}+B_{35}-10B_{55}+2C_{33}+2{,}5(C_{35}+C_{55})-E$	$-\Delta$	0	
${}^4T_2$	$-\Delta$	$10A-4B_{33}-7B_{35}-10B_{55}+2C_{33}+1/2C_{35}+5/2C_{55}-E$	$\sqrt{3}\,(B_{35}+B_{55})$	$=0$
	0	$\sqrt{3}\,(B_{35}+B_{55})$	$10A-6B_{33}-8(B_{35}+B_{55})+2C_{35}+3C_{55}-E$	

${}^4A_2$ $\quad 10A+8B_{33}-6B_{35}-15B_{55}+4C_{33}+3C_{35}-E=0$

${}^4A_1$ $\quad 10A-15B_{55}-2B_{35}-8B_{33}+5C_{33}-E=0$

${}^6A_1$ $\quad 10A-15B_{55}-12B_{35}-8B_{33}-E=0$

O diagonalizare aproximativă a matricelor din tabelul 3.8, ținînd cont de elementele nediagonale, furnizează pentru energia nivelelor spectroscopice, în ordinea energiilor crescînde, expresiile din tabelul 3.9.

În tabelul 3.9 s-au făcut următoarele aproximații: $\overline{B}=B_{35}$ și $3B\leqslant 3B^*_\pm\leqslant 4B$. Apare evident din acest tabel că admițînd un raport $C/B=3{,}8$, valoarea lui B_{35} se poate obține clar și direct din diferența ${}^4A_1-{}^6A_1$. Odată cunoscut B_{35}, valoarea lui B_{55} se poate obține din diferențele $c^4T_2-{}^6A_1$ sau $b^4E-{}^6A_1$ și deci B_{33} din $a^4E-{}^6A_1$. Dintre nivelele

Tabelul 3.9

Energia nivelelor energetice de sextet şi cuadruplet

	Elemente diagonale + corecţie de ordinul doi $=E_1$	$E_1-E(^6A_1)$ cu $C_\gamma=3{,}8B_\gamma$	$E_1-E(^6A_1)$ cu $B_{33}=B_{35}=B_{55}$	Atribuire
$^6A_1$	$10A-15B_{55}-12B_{35}-8B_{33}$			Stare fundamentală
c^4T_1	$10A-4B_{33}-11B_{35}-10B_{55}+2C_{33}+\frac{1}{2}C_{35}+\frac{5}{2}C_{55}-\frac{\Delta^2}{7{,}6B}$	$11{,}6B_{33}+2{,}9B_{35}+14{,}5B_{55}-\Delta^2/7{,}6B$	$29B-\Delta^2/7{,}6B$	1
$^4A_1$	$10A-15B_{55}-2B_{35}-8B_{33}+5C_{35}$	$29B_{35}$	$29B$	3
b^4E	$10A-8(B_{33}+B_{35})-6B_{55}+2C_{35}+3C_{55}-12\overline{B}$	$20{,}4B_{55}+11{,}6B_{35}-3\overline{B}$	$29B$	3
c^4T_2	$10A-6B_{55}-8(B_{33}+B_{35})+3C_{55}+2C_{35}-12\overline{B}$	$20{,}4B_{55}+11{,}6B_{35}-3\overline{B}$	$29B$	2
b^4T_2	$10A-4B_{33}-7B_{35}-10B_{55}+2C_{33}+\frac{1}{2}C_{35}+\frac{5}{2}C_{55}-\frac{\Delta^2}{15{,}6B}+12\overline{B}$	$11{,}6B_{33}+6{,}9B_{35}+14B_{55}-\Delta^2/15{,}6B+3\overline{B}$	$36B-\frac{\Delta^2}{15{,}6B}$	4
a^4E	$10A-7B_{35}-14B_{55}+2C_{33}+3C_{35}+12\overline{B}$	$15{,}6B_{33}+16{,}4B_{35}+B_{55}+3\overline{B}$	$36B$	5
b^4T_1	$10A-4B_{33}-11B_{35}-10B_{55}+2C_{33}+\frac{5}{2}(C_{35}+C_{55})+\frac{\Delta^2}{7{,}6B}-4\overline{B}$	$11{,}6B_{33}+10{,}5B_{35}+14{,}5B_{55}+\Delta^2/7{,}6B-4\overline{B}$	$36{,}6B-\Delta^2/7{,}6B-3B^*$	4
$^4A_2$	$10A-8B_{33}-6B_{35}-15B_{55}+4C_{33}+3C_{35}$	$31{,}2B_{33}+17{,}9B_{35}$	$48{,}6B$	Tranziţii neobservate
a^4T_1	$10A-8(B_{33}+B_{35})+2C_{35}+3C_{55}+4\overline{B}$	$11{,}6B_{35}+34B_{55}+4\overline{B}$	$45{,}6B+3B^*$	Idem
a^4T_2	$10A-4B_{33}+B_{35}-10B_{55}+2C_{33}++5/2(C_{35}+C_{55})++\Delta^2/15{,}6B$	$11{,}6B_{33}+21{,}5B_{35}+14{,}5B_{55}++\Delta^2/15{,}6B$	$48{,}6B+\Delta^2/15{,}6B$	Idem

energetice de cuadruplet, observate experimental, numai b^4T_1, b^4T_2 și c^4T_1 au o energie dependentă și de Δ. În consecință, Δ se poate calcula cel mai bine din diferența c^4T_1—b^4E deși tot așa de bine pot fi utilizate diferențele $^4A_1$—c^4T_1 și a^4E—b^4T_1 în timp ce din diferența b^4T_1—c^4T_1 se obține sistematic o valoare a lui Δ prea scăzută.

Se poate nota că b, c^4T_1 și b, c^4T_2 sînt cu atît mai apropiate de configurația $(t_2)^3(e)^2$ cu cît Δ este mai mic, în timp ce cu cît Δ este mai mare cu atît acestea tind să participe la configurație $(e^3)(t_2)^2$ respectiv $(e)(t_2)^4$. Deci aceste două nivele sînt probabil vecine configurației $(t_{2g})^4(e_g)^1$ respectiv $(t^2{}_g)^2(e_g)^3$ în complecșii octaedrici și mai vecine la $(t_2)^3(e)^2$ în complecșii tetraedrici ai Mn^{2+}.

În calculul lui β s-a admis că pentru ionul Mn^{2+} liber $B=900$ cm^{-1} și $C=3\,420$ cm^{-1}. Aceste valori dau un raport C/B aproximativ 4 și în bun acord cu datele spectroscopice ale ionului liber pentru care se calculează următoarele distanțe de la termenul fundamental ^6S la termenii de cuadruplet: ^4G: 26 100 cm^{-1} (26 850 cm^{-1}); ^4P: 30 240 cm^{-1} (29 200 cm^{-1}); ^4D=32 400 cm^{-1} (32 350 cm^{-1}); ^4F: 43 740 cm^{-1} (43 600 cm^{-1}). În paranteză sînt valorile experimentale.

Datele din tabelul 3.10 arată că Δ este mai mare pentru $[MnBr_2(OPPh_3)_2]$ decît pentru $[MnBr_4]^-$, în acord cu succesiunea Br < O

Tabelul 3.10

Parametrii electronici ai configurației d^5

Substanța	B_{33}	B_{35}	B_{55}	$β_{33}$	$β_{35}$	$β_{55}$
$(HPPh_3)_2(MnBr_4)$	814	797	774	0,90	0,98	0,87
$(MnBr_2(OPPh_3)_2)$	892	819	792	0,92	0,91	0,89
	Δ(1)	Δ(2)	Δ(3)	Δ(4)	Δ (mediu)	
$HPPh_3)_2(MnBr_4)$	3 290	2 820	3 170	2 540	3 100	
$(MnBr_2(OPPh_3)_2)$	3 720	3 220	4 260	2 370	3 740	

în seria spectrochimică. Valoarea lui Δ pentru $[MnBr_4]^-$ este în deplin acord cu cea obținută în alte studii. În tabelul 3.10, Δ(1) este calculat din c^4T_1—b^4E, $Δ_2$ din $^4A_1$—c^4T_1, Δ(3) din a^4E—b^4T_1, și Δ(4) din b^4T_1—c^4T_1. Se observă că $β_{33} \sim β_{35} \sim β_{55}$, ceea ce vrea să spună că orbitalele e și t_2 sînt aproape egal și puțin implicați în legături covalente. În complecșii tetraedrici, orbitalele stărilor e pot fi legate prin legături π pe cînd t_2 pot forma legături slabe σ și legături slabe π. Valorile lui β sînt mai mici pentru $[MnBr_4]^-$, în acord cu cunoscuta tendință a liganzilor halogeni de a provoca un efect nefelauxetic mai mare decît liganzii oxigeni. Spectrele de absorbție ale combinațiilor complexe $[MnBr_4]^-$ și $[MnBr_2(OPPh_3)_2]$ sînt trecute în tabelul 3.11.

Cu o valoare medie a lui β de 0,89 în expresiile pentru energia diferitelor stări energetice, se poate întocmi *diagrama Tanabe-Sugano* pen-

Tabelul 3.11

Spectrele de absorbție ale $[MnBr_4]^-$ și $[MnBr_2(OPPh_3)_2]$

Banda	$(HPPh_3)_2(MnBr_4)$		$[MnBr_2(OPPh_3)_2]$	
Tranziții de la $^6A_1$ la:	$\bar{\nu}_{max}$	E_{mol}	$\bar{\nu}_{max}$	E_{mol}
$^4T_1(^4G)$	21 670 cm^{-1}	1,50	21 950 cm^{-1}	0,81
$^4T_2(^4G)$	29 180	1,82	22 780	0,96
$^4A_1{}^4E(^4G)$	29 120	0,89	29 785	0,64
$^4T_1(^4P)^4T_2(^4D)$	26 660	2,10	26 705	1,11
$^4E(^4D)$	27 800	3,29	17 530	2,30

tru multiplicitatea de spin $S=5/2$ și $S=3/2$ a manganului în stare de oxidare plus doi (fig. 3.20).

Pentru alte configurații, Tanabe-Sugano [15] au calculat diagramele nivelelor energetice (v. anexa 2). Pentru metoda cîmpului slab a se vedea lucrarea: „Structura electronică a combinațiilor complexe" [16].

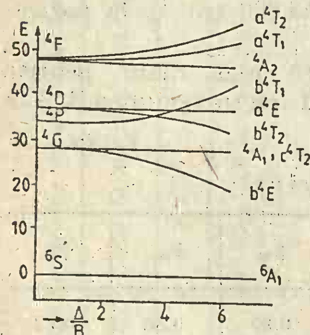


Fig. 3.20. Diagrama Tanaba-Sugano pentru nivelele energetice de cuadruplet ale configurației d^5 într-un cîmp de liganzi de simetrie cubică (O_h, T_d).

3.5.4. Proprietățile magnetice ale combinațiilor complexe în teoria cîmpului cristalin

Proprietățile magnetice anormale ale combinațiilor complexe au fost explicate de L. Pauling pe baza unui model covalent. J. H. von Vleck [17] a fost primul care a explicat aceleași proprietăți pe baza unui model electrostatic.

Se știe că într-o schemă monoelectronică, cele cinci orbitale d se scindează într-un cîmp al liganzilor, de simetrie octaedrică, în două subnivele: unul dintre ele t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) este de trei ori degenerat, iar al doilea e_g(d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$) este de două ori degenerat. Aceste subnivele se completează cu electroni respectînd *principiul lui Pauli*. Comportarea magnetică a complecșilor octaedrici d^6 (Co^{3+}, Fe^{2+}) într-un cîmp de simetrie octaedrică și într-o schemă monoelectronică se observă în figura 3.21.

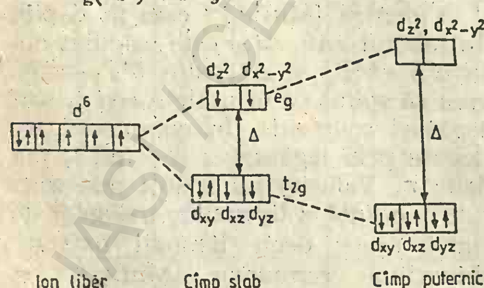


Fig. 3.21. Proprietățile magnetice ale complecșilor octaedrici d^6(Co^{3+}, Fe^{2+}) într-o schemă monoelectronică.

Într-un cîmp slab, parametrul de scindare Δ este mic. În acest caz distanța între t_{2g} și e_g este atît de mică încît cei șase electroni ai configurației d^6 se repartizează între cele două nivele. Această re-

partiție furnizează patru electroni impari ca și în ionii liberi Co^{3+} și Fe^{2+}, astfel încît combinații ca $[CoF_6]^{3-}$ sau $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ se comportă normal din punct de vedere magnetic.

Într-un cîmp puternic distanța Δ este așa de mare încît cei șase electroni se plasează numai în nivelul fundamental, împerechindu-și spinii. Numărul de electroni impari este nul în acest caz. Combinațiile de acest tip sînt diamagnetice. Astfel de combinații sînt de exemplu $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ sau $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Valoarea lui Δ pentru $[FeF_6]^{3-}$ este 10 000 cm^{-1}, iar pentru $[Fe(CN)_6]^{4-}$ este 30 000 cm^{-1}. Primul complex are spin mare, al doilea spin mic. Ținînd seama de cele de mai sus, se poate alcătui tabelul 3.12, în care sînt concentrate toate configurațiile $(3d)^n$ ($n=0, \ldots, 10$), într-o schemă monoelectronică.

Tabelul 3.12

Proprietățile magnetice ale complecșilor cu configurație $3d^n$

Configurație	Spin mare	Număr de electroni impari	Spin mic	Număr de electroni impari
d^1, d^2, d^3				
d^4	$(t_{2g})^3(e_g)^1$	4	$(t_{2g})^4$	2
d^5	$(t_{2g})^3(e_g)^2$	5	$(t_{2g})^5$	1
d^6	$(t_{2g})^4(e_g)^2$	4	$(t_{2g})^6$	0
d^7	$(t_{2g})^5(e_g)^2$	3	$(t_{2g})^6(e_g)^1$	1
d^8, d^9, d^{10}				

Într-o schemă polielectronică proprietățile magnetice se explică în modul următor. Ca urmare a repulsiei interelectronice, configurația $(3d)^n$, în cuplaj Russel-Saunders, se scindează într-o serie de termeni ^{2S+1}L. Prin introducerea ionului liber în cîmpul liganzilor de o anumită simetrie și prin luarea în considerare a interacțiunilor de configurație, termenii cuplajului Russell-Saunders se scindează în alți *termeni* ^{2S+1}L (care sînt reprezentările ireductibile ale grupului de simetrie căruia îi corespunde complexul respectiv). Multiplicitatea termenului fundamental al ionului complex indică comportarea magnetică a acestuia. În consecință, este necesar să se cunoască diagrama termenilor pentru configurația electronică studiată.

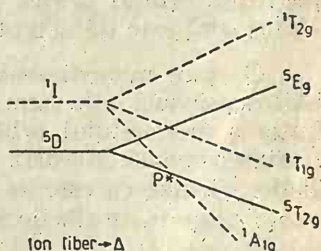


Fig. 3.22. Scindarea termenilor configurației $(3d)^6$ cu energia cea mai mică.

Pentru exemplificare se studiază cazul combinațiilor complexe octaedrice cu configurație $(3d)^6$. Din configurația $(3d)^6$ derivă termeni cu multiplicitatea 5,3 și 1. În figura 3.22 se observă diagrama termenilor cu cea mai joasă energie. Pînă la o tărie a cîmpului indicată de punctul P, termenul fundamental este $^5T_{2g}$ și după acest punct termenul fundamental este $^1A_{1g}$. Configurația electronică în primul caz este $(t_{2g})^4(e_g)^2$, iar în al doilea caz este $(t_{2g})^6$. Deci în primul caz există patru electroni impari, pe cînd în al doilea caz toți electronii

sînt împerecheați. Complecșii cu parametrul Δ mai mic decît P, ca $[CoF]^{3-}$, $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$, sînt paramagnetici (complecși normali) pe cînd dacă Δ este mai mare decît P, complecșii $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ sînt diamagnetici (complecși anormali). Cele de mai sus se pot extinde la toți complecșii primei serii de tranziție (tabelul 3.13).

Tabelul 3.13

Starea fundamentală a ionului liber și a complecșilor cu configurația 3*d*

Configurația	Ion liber	Cîmp octaedric		
		spin mare		spin mic
d^1	^2D		$^2T_{2g}(t_{2g})$	
d^2	^3F		$^3T_{1g}(t_{2g})^2$	
d^3	^4F		$^4A_{2g}(t_{2g})^3$	
d^4	^5D	$^5E_g(t_{2g})^3(e_g)$		$^3T_{1g}(t_{2g})^4$
d^5	^6S	$^6A_{1g}(t_{2g})^3(e_g)^2$		$^2T_{2g}(t_{2g})^5$
d^6	^5D	$^5T_{2g}(t_{2g})^4(e_g)^2$		$^1A_{1g}(t_{2g})^6$
d^7	^4F	$^4T_{1g}(t_{2g})^5(e_g)^2$		$^2E_g(t_{2g})^6(e_g)$
d^8	^3F		$^3A_{2g}(t_{2g})^6(e_g)^2$	
d^9	^2D		$^2E_g(t_{2g})^6(e_g)^3$	

Se poate observa din tabel că discuția de mai sus este lipsită de sens pentru configurațiile electronice d^1, d^2, d^3, d^8, d^9 și d^{10} care posedă același număr de electroni impari indiferent dacă tăria cîmpului este mare sau mică.

Contribuția momentului orbital la momentul magnetic al ionului nu este de așteptat pentru complecșii octaedrici cu spin mare pentru configurațiile $d^3(t_{2g}^3)$, $d^4(t_{2g}^3, e_g)$, $d^5(t_{2g}^3, e_g^2)$, $d^8(t_{2g}^6, e_g^2)$ și $d^9(t_{2g}^6, e_g^3)$, pe cînd pentru configurațiile $d^1(t_{2g})$, $d^2(t_{2g}^2)$, $d^6(t_{2g}^4, e_g^2)$ și $d^7(t_{2g}^5, e_g^2)$ este de așteptat o contribuție diferită de zero.

Pentru complecșii tetraedrici nu este de așteptat o contribuție a momentului orbital pentru e^1, e^2, $e^2t_2^3$, $e^3t_2^3$, $e^4t_2^4$ pe cînd pentru e^2t_2, $e^2t_2^2$ $e^4t_2^4$ și $e^4t_2^5$ este de așteptat contribuția unui moment orbital.

O stare monodimensională nu dă moment magnetic orbital. O stare bidimensională este nemagnetică referitor la momentul orbital. O contribuție a momentului orbital apare numai dacă starea fundamentală este tridimensională. Aceasta se scindează totdeauna conform efectului Jahn-Teller. Scindarea este de ordinul kT, astfel încît apare o distribuție Boltzmann peste toate stările scindate.

3.5.5. Stabilizarea ionilor complecși

În teoria cîmpului liganzilor, pentru ionii cu unul pînă la nouă electroni d introduși în cîmpul electric al liganzilor se calculează o energie mai mare decît cea calculată în teoria ionică a lui Kossel și Magnus. Aceasta apare din faptul că ionii nu mai au o distribuție a sarcinei sferic simetrică, ci au mai degrabă momente electrice care interacționează cu liganzii.

Această energie adițională se numește *energie de stabilizare în cîmpul liganzilor* (ESCL). Această energie se poate calcula pentru toți ionii d^1—d^9 într-un cîmp cristalin de o simetrie dată. Deosebit de simplu este acest calcul într-o schemă monoelectronică.

Pentru simetria octaedrică, ținînd seamă de aproximația cîmpului puternic, stările t_{2g} și e_g sînt stabilizate cu o energie de $-4D_q$ și respectiv $6D_q$ comparativ cu distribuția de sarcină sferic simetrică. Deci energia de stabilizare E_{ESCL} a termenului fundamental pentru o configurație $t_{2g}^n e_g^{N-n}$ în cîmp octaedric este:

$$E_{ESCL}(oct) = -[4n - 6(N-n)]D_q$$

Tabelul 3.14

ESCL pentru ionii complecși octaedrici în aproximația cîmpului puternic

	Ioni complecși cu spin maxim			Ioni complecși cu spin minim			Stabilizare suplimentară în D_q (P)
N	Configurația	Termen fundamental	ESCL în D_q	Configurație	Termen fundamental	ESCL în D_q	
1	$(t_{2g})^1$	$^2T_{2g}$	−4				
2	$(t_{2g})^2$*	$^3T_{1g}$	−8				
3	$(t_{2g})^3$	$^4A_{2g}$	−12				
4	$(t_{2g})^3(e_g)$	^5E_g	−6	$(t_{2g})^4$	$^3T_{1g}$	−16	−10(1)
5	$(t_{2g})^3(e_g)^2$	$^6A_{1g}$	0	$(t_{2g})^5$	$^2T_{2g}$	−20	−20(2)
6	$(t_{2g})^4(e_g)^2$	$^5T_{2g}$	−4	$(t_{2g})^6$	$^1A_{1g}$	−24	−20(2)
7	$(t_{2g})^5(e_g)^2$*	$^4T_{1g}$	−8	$(t_{2g})^6(e_g)$	^2E_g	−18	−10(1)
8	$(t_{2g})^6(e_g)^2$	$^3A_{2g}$	−12				
9	$(t_{2g})^6(e_g)^3$	^2E_g	−6				

unde: N este numărul total de electroni d; n — numărul de electroni care ocupă starea t_{2g}; $(N-n)$ — numărul de electroni care ocupă starea e_g.

Pentru un ion complex tetraedric, relația de mai sus devine:

$$E_{ESCL}(tetr.) = -[6n - 4(N-n)]D_q$$

pentru o configurație $t_2^n\ e^{N-n}$.

În aproximația cîmpului puternic, pentru simetria octaedrică, se calculează, pentru ionii complecși cu spin maxim și cei cu spin minim, energiile de stabilizare în cîmp cristalin, date în tabelul 3.14.

Valorile cu asterisc variază între $-6D_q$ și $-8D_q$ datorită interacțiilor interelectronice și de configurație. Stările $^3T_{1g}$ și $^4T_{1g}$ nu sînt stări t_{2g}^2 și $t_{2g}^5\ e_g^2$ pure, ci conțin contribuții ale stărilor $t_{2g}e_g$ și $t_{2g}^4\ e_g^3$.

Energia de stabilizare în cîmpul liganzilor în aproximația cîmpului slab pentru simetria O_h este dată în tabelul 3.15. Valorile cu asterisc cresc cînd se consideră interacțiunea termenilor.

Un tabel asemănător se poate prezenta pentru ionii complecși tetraedrici (tabelul 3.16).

Pentru ionii complecşi cu spin minim (spin împerecheat), la expresiile de mai sus se mai adaugă un termen adiţional la ESCL numit *energie de împerechere a spinului*, notat cu P, şi prezentat în ultima coloană a tabelelor 3.14 şi 3.16.

Tabelul 3.15

Energia de stabilizare în cîmp octaedric în aproximaţia cîmpului slab

Configuraţie	ESCL în D_q	Termen fundamental al ionului complex
d^1	− 4	$^2T_{2g}$
d^2	− 6*	$^3T_{1g}$
d^3	−12	$^4A_{2g}$
d^4	− 6	^5E_g
d^5	0	$^6A_{1g}$
d^6	− 4	$^5T_{2g}$
d^7	− 6*	$^4T_{1g}$
d^8	−12	$^3A_{2g}$
d^9	− 6	^2E_g

Energia de împerechere a spinului pentru complecşii octaedrici corespunde la o pereche de electroni suplimentară pentru d^4 şi d^7 şi pentru două perechi în cazul d^5 şi d^6 în raport cu ionii liberi, ceea ce apare în parantezele ultimei coloane din tabelele 3.14 şi 3.16.

Tendinţa unor ioni metalici de a forma ioni complecşi cu spin minim mai uşor decît cu spin maxim se poate discuta calitativ astfel: cîştigul în ESCL pentru ionii complecşi octaedrici cu spin minim d^4 şi d^7 este $+10D_q$, iar pentru complecşii d^5 şi d^6 este $+20D_q$. Cîştigul în energia de stabilizare este compensat într-o măsură oarecare de creşterea energiei de interacţie între electronii d. Această energie de interacţie apare pe de o parte din faptul că atunci cînd electronii sînt toţi în starea t_{2g} sînt mai apropiaţi decît cînd sînt distribuiţi în stările t_{2g} şi e_g. Deci, repulsia coulombiană clasică între ei este mai mare. Pe de altă parte, energia de schimb mecanic-cuantică furnizează o contribuţie a stabilizării de schimb pentru fiecare pereche de electroni cu spini paraleli.

Tabelul 3.16

ESCL pentru complecşii tetraedrici în aproximaţia cîmpului puternic

	Ioni complecşi cu spin maxim			Ioni complecşi cu spin minim			Stabilizare suplimentară în D_q P
N	Configuraţia	Termen fundamental	ESCL	Configuraţia	Termen fundamental	ESCL	
1	e^1	^2E	− 6				
2	e^2	$^3A_2$	−12				
3	$e^2t_2^{*}$	$^4T_1$	− 8	e^3	^2E	−18	−10(1)
4	$e^2t_2^2$	$^5T_2$	− 4	e^4	$^1A_1$	−24	−20(2)
5	$e^2t_2^3$	$^6A_1$	0	$e^4t_2^1$	$^2T_2$	−20	−20(2)
6	$e^3t_2^3$	^5E	− 6	$e^4t_2^2$	$^3T_1$	−16	−10(1)
7	$e^4t_2^3$	$^4A_2$	−12				
8	$e^4t_2^{4*}$	$^3T_1$	− 8				
9	$e^4t_2^5$	$^2T_2$	− 4				

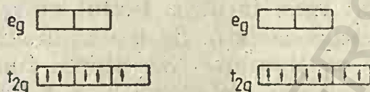
De exemplu, pentru stările fundamentale ale complecșilor cu spin maxim cu configurație d^5 și d^6 care apar din $t_{2g}^3\ e_g^2$ și $t_{2g}^4\ e_g^2$ care corespund ocupațiilor:



numărul de perechi de electroni care au spin paralel (z) în ambele cazuri este:

$$z=\binom{5}{2}=\frac{5\cdot 4}{1\cdot 2}=10.$$

Pentru complecșii corespunzători cu spin minim pentru stările fundamentale care apar din configurațiile d^5 și d^6 se găsește:



$$z=\binom{3}{2}+\binom{2}{2}=4 \quad \text{sau} \quad z=\binom{3}{2}+\binom{3}{2}=6$$

Scăderea energiei de schimb care însoțește tranziția de la spin maxim la spin minim este mai mare pentru d^5 decît pentru d^6. Din acest exemplu se poate conchide că complecșii d^6 trebuie să manifeste împerecherea spinului și deci să fie cu spin minim pentru tării ale cîmpului liganzilor mai mici decît pentru complecșii d^5 (și d^4 explicat analog).

Alături de $[CoF_6]^{3-}$ toți complecșii Co^{3+} ca $[Co(H_2O)_6]^{3+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Coen_3]^{3+}$, sînt cu spin minim, în timp ce $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, $[Mn(NH_3)_6]^{2+}$, sau $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(NH_3)_6]^{3+}$, (d^5) și $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ și $[Cr(NH_3)_6]^{2+}$ (d^4) sînt cu spin maxim. Criteriul pentru apariția complecșilor cu spin minim este $10D_q > \pi$, unde π este suma contribuțiilor energiei coulombiene și de schimb.

Influența stabilizării cîmpului liganzilor se manifestă și asupra proprietăților termodinamice ale complecșilor metalelor tranziționale.

Astfel, căldura de hidratare este definită de căldura eliberată cînd ionul metalic gazos este dizolvat în apă:



$$M^{n+}_{gaz} \xrightarrow{H_2O} [M(H_2O)_6]^{n+}_{aq} + \Delta H_H$$

Căldura de hidratare $-\Delta H_H$ în kcal/mol poate fi reprezentată ca o funcție de numărul atomic pentru ionii divalenți (fig. 3.23). Dacă aqvo-complecșii ar fi tratați printr-un model ionic, căldura de hidratare ar trebui să crească monoton cu numărul atomic. Faptul că se observă unele maxime arată că distribuția sarcinii ionilor centrali în aqvo-complecși nu este sferic simetrică decît pentru d^0, d^5 și d^{10} care se aliniază în figura 3.23. În

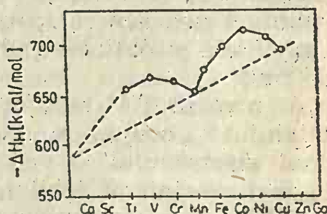


Fig. 3.23. Căldura de hidratare a ionilor metalelor tranziționale.

celelalte cazuri, trebuie luată în considerare energia de stabilizare. Se observă un paralelism între energia de stabilizare și aspectul curbei de hidratare.

Considerații analoge ca pentru energia de hidratare se aplică și căldurii de formare și energiilor de rețea. Toate acestea sînt vizibil influențate de efectele cîmpului liganzilor.

3.5.6. Efectul Jahn-Teller

Jahn și Teller [18] au ajuns la concluzia că o configurație total simetrică este instabilă pentru o stare electronică orbital degenerată a unei molecule poliatomice (excepție moleculele liniare). Deci, starea fundamentală nu trebuie să fie degenerată sau să aibă o degenerare minimă. Teorema Jahn-Teller nu este valabilă numai pentru starea fundamentală, ci și pentru stări electronice excitate. Teorema nu face precizări a priori asupra sensului și mărimii deformării.

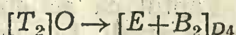
Se poate explica în mod intuitiv faptul că o moleculă cu simetrie mare nu este stabilă. Se consideră, de exemplu, complecșii octaedrici ai Cr^{3+}. Ionul central are configurația $3d^3$. Starea fundamentală în complexul octaedric este $(t_{2g})^3$ cu cîte un electron în fiecare orbitală. Există un singur mod de a realiza această distribuție electronică (combinarea a trei obiecte luate cîte trei). În consecință, starea fundamentală nu este degenerată. De fapt termenul fundamental în complecșii octaedrici ai Cr^{3+} este un $^4A_{2g}$ de dimensiune unu. Deci, un astfel de complex va fi riguros octaedric.

Pe de altă parte, într-un complex octaedric al Ti^{3+} care are configurația electronică $3d^1$, starea fundamentală va fi $(t_{2g})^1$. Această stare se poate realiza în trei feluri, după cum electronul ocupă unul din cele trei orbitale t_{2g}. De fapt, starea fundamentală este un $^2T_{2g}$ de dimensiune trei și deci de trei ori degenerat.

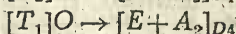
Pentru aceste motive, un complex al titanului, ca de exemplu $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, nu va putea exista ca un complex pur octaedric. Liganzii se vor deplasa de la pozițiile vîrfului octaedrului pentru a adopta o simetrie mai scăzută, astfel ca starea fundamentală să corespundă unui subnivel nedegenerat. Acest fapt este echivalent cu scindarea stării fundamentale și obținerea altor subnivele, separate între ele cu cîteva sute de cm^{-1}.

În cazul Ti^{3+} se poate spune că liganzii vecini cu lobul sarcinii orbitalului t_{2g} ocupat de unicul electron vor suferi o repulsie din partea sarcinii electronului și vor avea tendința să se depărteze puțin, pe cînd liganzii vecini cu lobii orbitalelor neocupate nu vor suferi o astfel de repulsie și se vor putea apropia de ionul central. În acest fel se naște o distorsiune și complexul ia o simetrie tetragonală sau trigonală.

Teoria cîmpului cristalin prevede modul în care se va realiza starea fundamentală nedegenerată, adică ce simetrie va avea complexul respectiv. Dacă starea fundamentală este de trei ori degenerată într-un complex octaedric, trecerea la o simetrie tetragonală va scinda această stare într-un dublet și un singlet:



$$[T_2]O \rightarrow [E+B_2]_{D_4}$$



$$[T_1]O \rightarrow [E+A_2]_{D_4}$$

Această scădere a simetriei se poate realiza variind poziția liganzilor în *trans* ai octaedrului. În acest fel rezultă un nivel de energie minimă (B_2 sau A_2) nedegenerat, ca în figura 3.13. Ca urmare a efectului Jahn-Teller numărul de subnivele crește, numărul de benzi posibile crește.

Distorsiunile Jahn-Teller sînt de așteptat pentru complecșii octaedrici cu 1, 2, 4 și 5 electroni (tabelul 3.17).

Tabelul 3.17

Efectul Jahn-Teller pentru complecșii octaedrici

Configurație	Termen fundamental	Ion	Spin
d^1	$^2T_{2g}(t_{2g})^1$	Ti^{3+}	
d^2	$^3T_{2g}(t_{2g})^2$	Ti^{2+}, V^{3+}	
d^4	$^3T_{1g}(t_{2g})^4$	Cr^{2+}, Mn^{3+}	minim
d^5	$^2T_{2g}(t_{2g})^5$	Mn^{2+}, Fe^{3+}	minim
d^6	$^5T_{2g}(t_{2g})^4(e_g)^2$	Fe^{2+}, Co^{3+}	maxim
d^7	$^4T_{1g}(t_{2g})^5(e_g)^2$	Co^{2+}, Ni^{3+}	maxim

Se poate arăta calitativ că structurile octaedrice alungite pentru complecșii t_{2g}^2, t_{2g}^5 și $t_{2g}^5\ e_g^2$ sînt mai favorabile energetic decît cele comprimate. Timpul de viață comparativ mai scurt pentru o stare excitată nu permite formarea unui complex cu o configurație de echilibru stabilă.

Deși pentru complecșii metalelor de tranziție cu simetrie octaedrică, care au stări fundamentale degenerate, s-au găsit distorsiuni tetragonale sau rombice, aceasta nu este în mod necesar o consecință a efectului Jahn-Teller. Astfel de orientări ale componentelor complexului pot rezulta din diverse cauze: efecte de împachetare din rețeaua cristalină, repulsia între liganzii vecini etc.

3.5.7. Stabilitatea cinetică a complecșilor metalelor de tranziție

Capacitatea unui ion complex, de schimb al liganzilor, este descrisă de conceptul de *stabilitate cinetică*. Complecșii pentru care reacțiile de schimb a liganzilor au loc foarte rapid sînt cunoscuți ca *labili*, iar aceia pentru care schimbul este lent sau absent se numesc *complecși inerți*. Stabilitatea cinetică nu trebuie confundată cu stabilitatea termodinamică.

Dintre complecșii de coordinație octaedrică din prima serie de tranziție, în special cei ai Cr^{3+} și Co^{3+} sînt remarcabili pentru enorma lor stabilitate. O explicație semicantitativă a fost dată în limitele metodei cîmpului liganzilor de Orgel [19, 20]. H. Taube explicînd stabilitatea cinetică în cadrul teoriei legăturii de valență. În cadrul acestei teorii complecșii externi sînt labili, iar cei interni sînt stabili, cum rezultă din figura 3.24 pentru complecșii octaedrici.

Deci, conform acestei teorii, se vede că complecșii d^3 și cei cu spin minim d^4, d^5 și d^6 trebuie să fie inerți la schimbul liganzilor, pe cînd d^1, d^2, d^7, d^8, d^9 și cei cu spin maxim d^4, d^5, d^6 sînt complecși labili.

Pe baza teoriei cîmpului liganzilor, să considerăm o reacție de substituție pentru un complex octaedric d^5 cu spin maxim. Acesta are o dis-

tribuţie a sarcinei strict sferic simetrică, din cauză că configuraţia din care apare starea fundamentală este $t_{2g}^3 e_g^2$. Pentru a avea aproximativ aceeaşi legătură între ionul metalic şi vechii şi noii liganzi este necesar ca ultimii să fie prinşi la aceeaşi distanţă de ionul central ca şi liganzii care erau deja în sfera de coordinaţie. Pentru o distribuţie sferică simetrică a sarcinii, apropierea ligandului nu este împiedicată de efecte speciale, cum ar putea fi în cazul unei distribuţii a sarcinii orientată spaţial.

Config.	(n−1) d					ns	np			nd		Tip
d^1	↓					XX	XX	XX	XX	XX	XX	Labili
d^2	↓	↓				XX	XX	XX	XX	XX	XX	sp^3d^2
d^3	↓	↓	↓	XX	XX	XX	XX	XX	XX			
d^4	↓↑	↓	↓	XX	XX	XX	XX	XX	XX			Inerţi
d^5	↓↑	↓↑	↓	XX	XX	XX	XX	XX	XX			d^2sp^3
d^6	↓↑	↓↑	↓↑	XX	XX	XX	XX	XX	XX			

Fig. 3.24. Stabilitatea cinetică a unor complecşi octaedrici.

Situaţia pentru Mn^{2+} şi Fe^{3+} este formal analogă cu cea observată pentru ioni cu o pătură *d* completă (configuraţie d^{10}), adică pentru alţi ioni sferic simetrici în general, care nu sînt ioni ai metalelor de tranziţie, ca de ex. Mg^{2+} sau Al^{3+}. Astfel de complecşi sînt deci labili.

Pentru complecşii diamagnetici d^6 avînd o stare fundamentală rezultînd din configuraţia t_{2g}^6 deviaţia de la distribuţia sarcinii sferic simetrică este mai mare decît pentru alţi complecşi ai metalelor de tranziţie.

Densitatea electronică este aproape zero în direcţia legăturii şi are maxime în direcţia mijlocului laturilor octaedrului. Pentru apropierea unui ion care să aibă o legătură cu ionul central echivalentă cu cea cu liganzii iniţiali, un electron trebuie să fie transferat (promovat) dintr-o stare t_{2g} la o stare e_g. Aceasta însă cere energie, aşa încît este de înţeles calitativ, că apropierea ligandului pînă la distanţa cerută este puternic împiedicată. O situaţie similară există pentru complecşii cu o stare fundamentală ce derivă din t_{2g}^3. Pentru a avea loc o reacţie, un electron trebuie să se transfere în e_g sau să se creeze o stare t_{2g} liberă prin împerecherea a doi electroni t_{2g}, proces care la fel cere energie. Deci complecşii cu spin minim d^6 şi d^3 trebuie să fie cinetic inerţi. Pe de altă parte, complecşii d^1 şi d^2 au respectiv două şi o stare t_{2g} goală capabilă de legătură cu un ligand şi deci sînt labili.

Complecşii d^8 cu o stare fundamentală rezultată din configuraţia $t_{2g}^6 e_g^2$ trebuie să fie asemănător inerţi. Un transfer de electron este necesar ca ei să reacţioneze. Conform experienţei, complecşii octaedrici ai Ni^{2+} nu sînt atît de stabili, ca de ex. complecşii Cr^{3+}. Orgel a presupus că aceasta este un argument că electronii în stările e_g produc o slăbire a legăturii între ionul central şi ligand.

Concluzii cu caracter mai cantitativ se pot face ţinînd seama de energia de stabilizare în cîmp cristalin pentru complexul iniţial şi energia de stabilizare a unei stări de tranziţie cu o anumită structură dată din care se poate determina energia de activare a unei reacţii de substituţie.

3.6. Teoria orbitalelor moleculare aplicate combinaţiilor complexe

Modelul electrostatic devine din ce în ce mai puţin eficace în descrierea proprietăţilor combinaţiilor complexe pe măsură ce legătura metal—ligand devine mai covalentă. În modelul electrostatic, electronii aparţin exclusiv fie ionului central, fie liganzilor. Ei sînt localizaţi.

În teoria orbitalelor moleculare, electronii de valenţă într-un ion complex nu mai aparţin exclusiv ionului central sau liganzilor, ci se pot deplasa peste întreg ionul complex. Electronii sînt delocalizaţi.

În teoria orbitalelor moleculare liganzii sînt luaţi în considerare cu caracteristicile lor structurale, nu sînt reduşi la sarcini punctuale ca în teoria cîmpului cristalin.

În cele ce urmează vom discuta cîteva cazuri principale.

3.6.1. Combinaţii complexe octaedrice

Ionii metalelor tranziţionale folosesc orbitale d pentru formarea legăturilor în ionii complecşi pe care aceştia îi formează. Aceşti ioni ai metalelor tranziţionale folosesc orbitale de valenţă: nd, $(n+1)s$ şi $(n+1)p$.

Orbitalele moleculare pentru aceşti complecşi se scriu:

$$\psi=N(\psi_M+\lambda\psi_L),$$

unde ψ_M este o orbitală a metalului (M), iar ψ_L o combinaţie liniară normată a orbitalelor liganzilor (L), λ fiind coeficientul de amestecare şi N o constantă de normare:

$$N^2(1+\lambda^2+2\lambda G)=1.$$

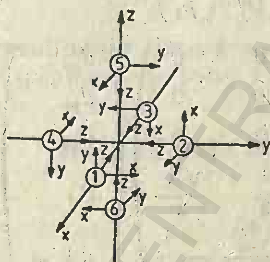


Fig. 3.25. Sistem de coordonate pentru un complex octaedric.

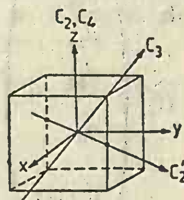


Fig. 3.26. Elemente de simetrie în cub.

În această relaţie, G este integrala de suprapunere totală a orbitalei metalului cu combinaţia liniară a orbitalelor liganzilor:

$$G=\int\psi_M\psi_L d\tau$$

Liganzii se leagă de ionul central prin orbitalele ns şi np. Sistemul de coordonate pentru un ion complex octaedric se observă în figura 3.25.

Ţinînd seama de această figură se poate înţelege formarea orbitalelor moleculare σ şi π.

Proprietăți de transformare ale orbitalelor ionului central. Operațiile de simetrie ale unui cub se observă în figura 3.26. Sub acțiunea acestor operații de simetrie, orbitalele $3d$, $4s$ și $4p$ ale atomului central se transformă în modul arătat în tabelul 3.18. Pentru obținerea datelor acestui

Tabelul 3.18

Caracterele matricelor de transformare a orbitalelor $3d$, $4s$ şi $4p$

	E	C_3	C_2	C_4'	C_2'	$i \ldots$
s	1	1	1	1	1	1
p_x, p_y, p_z	3	0	−1	1	−1	−3
$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	2	−1	2	0	0	2
d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}	3	0	−1	−1	1	3

tabel să considerăm operația C_3. Această rotație acționează asupra coordonatelor carteziene astfel:

$$\widehat{C}_3 \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y \\ z \\ x \end{pmatrix}$$

Ținînd seama de acest rezultat, se poate scrie: $\widehat{C}_3(s) = s$,

$$\widehat{C}_3 \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix}$$

$$\widehat{C}_3 \begin{pmatrix} d_{xz} \\ d_{yz} \\ d_{yx} \\ d_{z^2} \\ d_{x^2-y^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{xz} \\ d_{yz} \\ d_{xy} \\ d_{z^2} \\ d_{x^2-y^2} \end{pmatrix}$$

Din relațiile de mai sus se observă caracterul 1 al transformării orbitalei s sub acțiunea rotației, caracterul zero al transformării orbitalelor p_x, p_y, p_z sub acțiunea rotației. Se mai observă faptul că orbitalele d se scindează în două grupe ale căror caractere se pot citi din matricele de transformare. În mod analog se pot găsi caracterele altor operații de simetrie. Confruntînd tabelul 3.18 cu sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului octaedric O_h, se constată următoarele: orbitala s se transformă ca reprezentarea ireductibilă a_{1g}, orbitalele p_x, p_y, p_z se transformă ca reprezentarea ireductibilă t_{1u}, orbitalele $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2} se transformă ca reprezentarea ireductibilă e_g și, în sfîrșit, orbitalele d_{xy}, d_{xz} și d_{yz} se transformă ca reprezentarea t_{2g}.

Proprietățile de simetrie ale orbitalelor liganzilor. Din figura 3.25 rezultă că orbitalele liganzilor ns și np_z formează legături σ, pe cînd orbitalele np_x și np_y formează legături π. Deoarece orbitalele ns și np_z se transformă în același mod, se formează combinații liniare ale orbitalelor liganzilor care formează legături σ.

$$\sigma_L = \alpha\psi(s) + \sqrt{1-\alpha^2}\psi(p_z)$$

Cele șase orbitale σ_L ale liganzilor se comportă sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului octaedric în modul arătat în tabelul 3.19.

Tabelul 3.1

Comportarea orbitalelor σ_L sub acțiunea operațiilor grupului O_h

E	C_3	C_2	C_4	C_2'	i	S_6	σ_h	S_4	σ_d
6	0	2	2	0	0	0	4	0	2

Reducerea acestor reprezentări după sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului octaedric O_h duce la următorul rezultat:

$$\Gamma_{\sigma_L} = a_{1g} + t_{1u} + e_g$$

Orbitalele moleculare. Orbitala moleculară total simetrică $\sigma_{a_{1g}}$ a liganzilor se poate scrie:

$$\sigma_{a_{1g}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)$$

Această combinație liniară a orbitalelor liganzilor este normată. Se neglijează suprapunerea între cele șase orbitale σ. Funcția de undă completă este:

$$\psi(a_{1g}) = C_1(4s) + C_2\frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)$$

cu

$$C_1^2 + C_2^2 + 2C_1C_2G = 1$$

Ținînd seama că orbitalele p își schimbă semnul sub acțiunea inversei în centru, extensia orbitalelor metalului către liganzi duce la funcțiile:

$$\psi(t_{1u}) \begin{cases} \psi(p_x) = C_3(4p_x) + C_4\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1-\sigma_3) \\ \psi(p_y) = C_3(4p_y) + C_4\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2-\sigma_4) \\ \psi(p_z) = C_3(4p_z) + C_4\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_5-\sigma_6) \end{cases}$$

Se observă că orbitalele p ale ionului central și combinațiile liniare ale orbitalelor σ ale liganzilor se urmează unele pe altele sub acțiunea ope-

rațiilor de simetrie. Prin extinderea orbitalei $d_{x^2-y^2}$ a ionului central la liganzi, se obține combinația liniară:

$$\psi(d_{x^2-y^2})=C_5(3d_{x^2-y^2})+C_6\frac{1}{2}(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4)$$

Prin acțiunea unei rotații de ordinul trei asupra acestei orbitale se obține:

$$\widehat{C}_3\psi(d_{x^2-y^2})=C_5\left(-\frac{1}{2}d_{x^2-y^2}-\frac{\sqrt{3}}{2}d_{z^2}\right)+C_6\frac{1}{2}(\sigma_2-\sigma_5+\sigma_4-\sigma_6)=$$

$$=-\frac{1}{2}\left[C_5d_{x^2-y^2}+C_6\frac{1}{2}(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4)\right]-\frac{\sqrt{3}}{2}C_5d_{z^2}+$$

$$+C_6\frac{1}{2\sqrt{3}}(2\sigma_5+2\sigma_6-\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4).$$

Aceste două combinații liniare de orbitale moleculare sînt cele care se transformă ca reprezentarea e_g. Unele orbitale ale liganzilor pot forma legături π. Se observă că orbitala moleculară $\psi(d_{xz})$ este:

$$\psi(d_{xz})=C_6(d_{xz})+C_7\frac{1}{2}(y_1+x_5+x_3+y_6).$$

Celelalte orbitale moleculare $\psi(d_{yz})$ și $\psi(d_{xy})$ se obțin folosind operatorul $\widehat{C}_3$. Comportarea orbitalelor π ale liganzilor sub acțiunea operațiilor de simetrie ale octaedrului se observă în tabelul 3.20. Reducerea acestor caractere după caracterele reprezentărilor ireductibile ale grupului octaedric arată că orbitalele π ale liganzilor se comportă ca reprezentările ireductibile t_{1g}, t_{2g}, t_{1u} și t_{2u}. S-a arătat mai sus modul în care se găsesc orbitalele moleculare care se transformă ca reprezentările t_{2g} și t_{1u} (tabelul 3.21). În cele ce urmează se caută combinațiile liniare ale orbitalelor liganzilor de tipul t_{1g} și t_{2u}. Nu există orbitale ale metalului cu aceste simetrii. În consecință orbitalele t_{1g} și t_{2u} sînt orbitale de nelegătură în ionul complex.

Combinațiile liniare ale orbitalelor liganzilor de tip t_{1g} și t_{2u} se găsesc observînd că în tabelul de caractere O_h, caracterul sub $\widehat{C}_2$ este —1 pentru t_1 și 1 pentru t_2. Aceasta înseamnă că combinațiile t_{2g} trec în cele corespunzătoare lui t_{1g}, prin schimbarea alternativă a unor semne:

$$t_{1g}\begin{cases} y_1-x_5+x_3-y_6 \\ x_2-y_5+y_4-x_6 \\ x_1-y_2+y_3-x_4 \end{cases}$$

În mod analog orbitalele t_{2u} se obțin din t_{1u} prin schimbarea alternativă a unor semne:

$$t_{2u}\begin{cases} y_2-x_5-x_4+y_6 \\ x_1-y_5-y_3+x_6 \\ y_1-x_2-x_3+y_4 \end{cases}$$

Combinațiile liniare ale orbitalelor liganzilor și ale metalului nenormate, pentru un complex octaedric, clasificate după tipurile de legături σ și π sînt date în tabelul 3.21.

Tabelul 3.20

Comportarea orbitalelor π ale liganzilor sub acțiunea operațiilor de simetrie O_h

E	C_3	C_2	C_4	C_2'	i	S_6	σ_h	S_4	σ_d
12	0	−4	0	0	0	0	0	0	0

Tabelul 3.21

Orbitale molecule pentru un complex octaedric

Reprezentări	Orbitalele metalului	Combinații liniare ale orbitalelor liganzilor
a_{1g}	s	$\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6$
e_g	$2z^2-x^2-y^2$ x^2-y^2	$2\sigma_5+2\sigma_6-\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4$ $\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4$
t_{2g}	xz yz xy	$y_1+x_5+x_3+y_6$ $x_2+y_5+y_4+x_6$ $x_1+y_2+y_3+x_4$
t_{1u}	x y z	$\sigma_1-\sigma_3$ $y_2+x_5-x_4-y_6$ $\sigma_2-\sigma_4$ $x_1+y_5-y_3-x_6$ $\sigma_5-\sigma_6$ $y_1+x_2-x_3-y_4$

Găsirea combinațiilor liniare ale orbitalelor liganzilor se poate realiza prin *metoda operatorului de proiecție* [21].

Diagrama nivelelor energetice corespunzătoare orbitalelor moleculare pentru un complex octaedric, luînd în considerare numai legături σ, se poate construi în modul următor. Există șase orbitale moleculare σ de legătură generate de orbitalele d^2sp^3 ale metalului ($4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$, $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$) și de combinațiile liniare ale orbitalelor liganzilor. Cele trei orbitale t_{2g} ale metalului sînt de nelegătură. Combinînd orbitalele metalului și liganzilor de aceeași simetrie rezultă diagrama din figura 3.27.

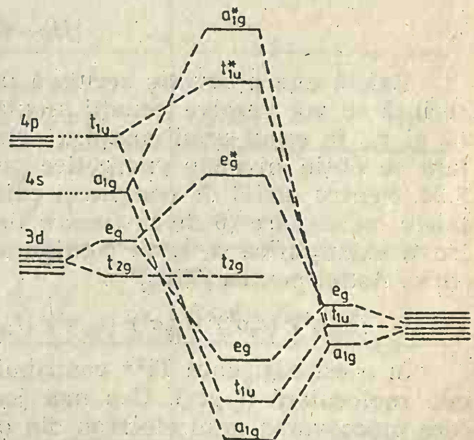


Fig. 3.27. Diagrama energetică a orbitalelor moleculare într-un complex octaedric, luînd în considerare numai legături σ.

Putem ocupa nivelele energetice cu un număr corespunzător de electroni. Să analizăm cazul ionului complex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. În acest caz există șase electroni proveniți din configurația d^6 a Co^{3+} și 12 electroni proveniți de la liganzi, adică un total de 18 electroni. Cei 18 electroni ocupă total orbitalele de energie mai scăzută, inclusiv pe cele t_{2g} de nelegătură.

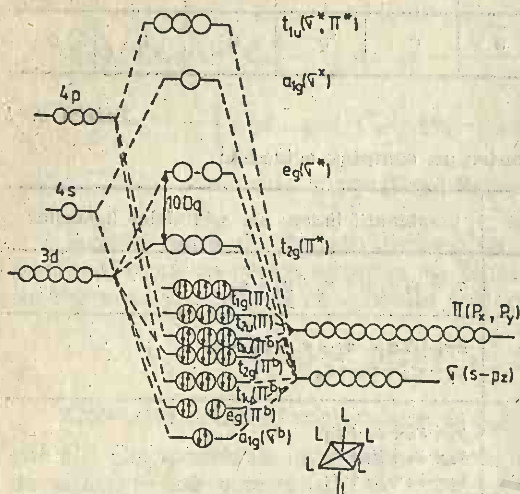


Fig. 3.28. Nivelele energetice ale orbitalelor moleculare într-un complex octaedric.

Acest fapt este un argument pentru marea stabilitate a Co^{3+} ca ion hexacoordinat, fiindcă un număr mai mare de electroni trebuie în mod necesar să ocupe orbitalele de antilegătură e_g^*, ceea ce ar destabiliza complexul respectiv.

Acest fapt este un argument pentru marea stabilitate a Co^{3+} ca ion hexacoordinat. În plus $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ este diamagnetic. Cea mai scăzută tranziție în acest ion este $t_{2g} \rightarrow e_g^*$, adică o tranziție g—g, deci cu foarte mică intensitate. Deoarece orbitala e_g^* este practic o orbitală a metalului, această tranziție poate fi considerată o tranziție $L \rightarrow M$.

Diagrama nivelelor energetice într-un complex octaedric, luînd în considerare pe lîngă legăturile σ și pe cele π, se observă în figura 3.28. Pentru a aproxima energiile orbitalelor moleculare este necesar să se rezolve ecuațiile seculare de tipul

$$|H_{ij} - EG_{ij}| = 0.$$

Există cîte o ecuație seculară pentru fiecare tip de orbitală. În consecință se vor rezolva ecuații seculare pentru orbitalele de tipul a_{1g}, e_g, t_{2g} și t_{1u} în cazul unui complex octaedric. Rezolvînd aceste ecuații seculare se obțin nivelele energetice pentru complecși octaedrici din figura 3.28. Pentru astfel de complecși există $36+n$ electroni de plasat în orbitalele moleculare (6 de la fiecare ligand și n de la atomul central). Pentru a exemplifica se scrie configurația electronică a unui complex octaedric. Astfel pentru $[TiF_6]^{3-}$:

$$(a_{1g}\sigma^b)^2\,(e_g\sigma^b)^4\,(t_{1u}\sigma^b)^6\,(t_{2g}\pi^b)^6\,(t_{1u}\pi^b)^6\,(t_{2u}\pi)^6\,(t_{1g}\pi)^6\,(t_{2g}\pi^*)^1;\ {}^2T_{2g}.$$

În acest caz ionul Ti^{3+} contribuie cu un electron $3d$ care ocupă orbitala moleculară $(t_{2g}\pi^*)$. Cea mai joasă stare excitată a ionului $[TiF_6]^{3-}$ cere promovarea unui electron din orbitala moleculară $(t_{2g}\pi^*)$ în orbitala $(e_g\sigma^*)$. Distanța dintre acele nivele se notează cu Δ sau $10\,D_q$. În cazul $(TiF_6)^{3-}$ se obține o bandă de absorbție slabă între 5 000—7 000 Å, datorită interdicției de paritate din care se calculează $\Delta \approx 17\,000\ cm^{-1}$. Alte stări excitate se obțin prin promovarea unui electron din orbitalele mole-

culare de legătură sau de nelegătură în orbitalele moleculare ($t_{2g}\pi^*$) sau ($e_g\sigma^*$). Se observă, din figura 3.28, că orbitalele $t_{1g}\pi$) și ($t_{2u}\pi$) nu se combină cu alte orbitale ale metalului deoarece acesta nu prezintă orbitale de această simetrie. Pentru acest motiv cele două orbitale se numesc *de nelegătură*.

Deoarece orbitalele moleculare de legătură și nelegătură sînt de obicei localizate pe liganzi și orbitalele ($t_{2g}\pi^*$) și ($e_g\sigma^*$) sînt de obicei localizate pe metal, tipul de tranziție indicat mai sus este cunoscut sub numele de *transfer de sarcină de la ligand la metal*. O astfel de bandă apare în cazul $(TiF_6)^{3-}$ la peste 50 000 cm^{-1}.

Există o serie de combinații complexe la care stările excitate cele mai joase apar în urma unui transfer al unui electron de pe o orbitală a metalului pe o orbitală plasată pe liganzi. În acest caz este vorba de un transfer de sarcină $M \rightarrow L$. Astfel de benzi apar în combinațiile complexe cu NO, CO, CN^- care posedă orbitale stabile π^*.

3.6.2. Combinații complexe tetraedrice

Un număr mare de combinații complexe posedă o simetrie tetraedrică. Dintre acestea se pot cita: PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, MnO_4^-, $Ni(CO)_4$ etc.

Tabelul 3.22

Orbitale de legătură

Nr. de coordinație	Stereochimie	Orbitale pentru legături σ	Orbitale pentru legături π
2	liniar	s, p_z d_{z^2}, p_z	p_x, p_y d_{xz}, d_{yz}
3	plan triunghi echilateral	s, p_x, p_y d_{z^2}, p_x, p_y	p_z d_{xz}, d_{yz}
4	plan-pătrat	$d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y$ $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, p_x, p_y$	p_z d_{xz}, d_{yz}
	tetraedric	s, p_x, p_y, p_z $s, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$	p_x, p_y, p_z $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}$
5	bipiramidă trigonală	$s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}$	p_x, p_x, p_z $d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$
6	octaedru	s, p_x, p_y, p_z $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	p_x, p_y, p_z d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}
8	cub	s, p_x, p_y, p_z $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, f_{xyz}$	p_x, p_y, p_z $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$

Sistemul de coordonate, pentru un astfel de compus, se observă în figura 3.29. În cele ce urmează se iau în considerare orbitalele s și p ale liganzilor. Din tabelul 3.22 se poate observa care orbitale se pot folosi

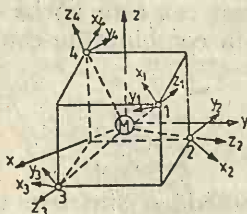


Fig. 3.29. Sistemul de coordonate al unui complex tetraedric.

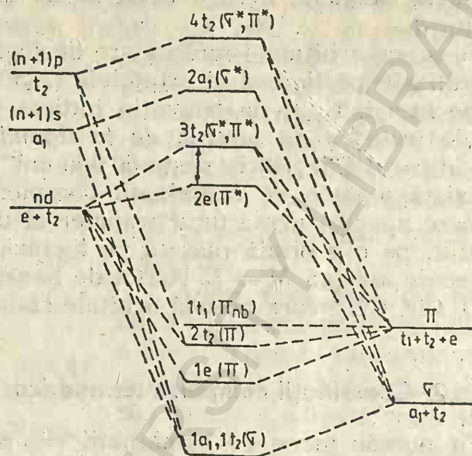


Fig. 3.30. Energia orbitalelor moleculare ale unui complex tetraedric.

pentru a descrie legături în complecși cu o anumită simetrie [22]. Aplicarea teoriei grupurilor arată că orbitalele liganzilor care formează legături σ se transformă sub acțiunea operațiilor de simetrie, ale grupului T_d, ca și reprezentările ireductibile A_1 și T_2, pe cînd orbitalele d și s ale ionului central se transformă ca reprezentările T_2 și E, și respectiv A_1. Orbitalele moleculare și proprietățile lor de simetrie sînt trecute în tabelul 3.23. Prin procedee anumite se găsește că funcțiile de bază alăturate trebuie înmulțite cu factori de corecție care să țină seama de suprapunerea ligand-ligand. Factorii respectivi de corecție sînt dați în tabelul 3.24. În acest tabel notațiile σ și π se referă la tipul de suprapunere. De obicei integrale de suprapunere se transformă în integrale de suprapunere grupale. O comparație a proprietăților de simetrie ale orbitalelor atomului central și ale liganzilor, la complecșii octaedrici și tetraedrici, rezultă din tabelul 3.25.

Pentru rezolvarea integralelor de suprapunere, acestea se transformă în integrale de suprapunere grupală. Procedeul constă în esență în exprimarea orbitalelor respective într-un nou sistem de coordonate [23].

Energia aproximativă a orbitalelor moleculare se obține prin rezolvarea unor ecuații seculare de tip:

$$|H_{ij}-EG_{ij}|=0$$

Există atîtea ecuații seculare cîte tipuri de orbitale există. Diagrama nivelelor energetice pentru un complex tetraedric este dată în figura 3.30. Ordinea relativă a energiei orbitalelor moleculare ale unui complex tetraedric este mai puțin sigură decît a unui complex octaedric. Nivelul $1t_1$ este de nelegătură (non bonding=nb).

Tabelul 3.23

Orbitale moleculare pentru molecule tetraedrice

Reprezentări ireductibile	Orbitalele metalului	Orbitalele ligandului
A_1	s	$1/2(s_1+s_2+s_3+s_4)$, $1/2(p_{z_1}+p_{z_2}+p_{z_3}+p_{z_4})$
E	d_{z^2} $d_{x^2-y^2}$	$1/2(p_{x_1}-p_{x_2}-p_{x_3}+p_{x_4})$ $1/2(p_{y_1}-p_{y_2}-p_{y_3}+p_{y_4})$
T_2	p_x, d_{yz}	$1/2(p_{z_1}-p_{z_2}+p_{z_3}-p_{z_4})$, $1/2(s_1-s_2+s_3-s_4)$ $1/4[(p_{x_1}+p_{x_2}-p_{x_3}-p_{x_4})+\sqrt{3}(-p_{y_1}-p_{y_2}+p_{y_3}+p_{y_4})]$
	p_y, d_{xz}	$1/2(p_{z_1}+p_{z_2}-p_{z_3}-p_{z_4})$, $1/2(s_1+s_2-s_3-s_4)$ $1/4[p_{x_1}-p_{x_2}+p_{x_3}-p_{x_4}+\sqrt{3}(p_{y_1}-p_{y_2}+p_{y_3}-p_{y_4})]$
	p_z, d_{xy}	$1/2(p_{z_1}-p_{z_2}-p_{z_3}+p_{z_4})$, $1/2(s_1-s_2-s_3+s_4)$ $-1/2(p_{x_1}+p_{x_2}+p_{x_3}+p_{x_4})$
T_1		$1/4[\sqrt{3}(p_{x_1}+p_{x_2}-p_{x_3}-p_{x_4})+(p_{y_1}+p_{y_2}-p_{y_3}-p_{y_4})]$ $1/4[\sqrt{3}(p_{x_1}-p_{x_2}+p_{x_3}-p_{x_4})+(p_{y_1}-p_{y_2}+p_{y_3}-p_{y_4})]$ $1/2(p_{y_1}+p_{y_2}+p_{y_3}+p_{y_4})$

Discuțiile anterioare au avut un caracter calitativ. În cele ce urmează vom aprofunda studiul structurii electronice a unei combinații complexe

Tabelul 3.24

Factorii de corecție pentru suprapunerea ligand-ligand în cazul complecșilor tetraedrici

Γ	ψ	Factori de corecție
A_1	σ_s	$[1+3S(s_L, s_L)]^{-1/2}$
	σ_p	$[1+2S(p\sigma_L, p\sigma_L)+S(p\pi_L, p\pi_L)]^{-1/2}$
E	π	$[1+1/2S(p\sigma_L, p\sigma_L)-1/2S(p\pi_L, p\pi_L)]^{-1/2}$
T_2	σ_p	$[1-2/3S(p\sigma_L, p\sigma_L)-1/3S(p\pi_L, p\pi_L)]^{-1/2}$
	σ_s	$[1-S(s_L, s_L)]^{-1/2}$
	π	$[1+1/6S(p\sigma_L, p\sigma_L)+1/6S(p\pi_L, p\pi_L)]^{-1/2}$
T_1	π	$[1-1/2S(p\sigma_L, p\sigma_L)-3/2S(p\pi_L, p\pi_L)]^{-1/2}$

tetraedrice spre a obține o informație asupra acesteia cu un caracter mai cantitativ. Vom studia, în acest sens, structura electronică a ionului permanganat.

Diagrama nivelelor energetice ale ionului MnO_4^-. Sistemul de coordonate pentru un ion complex tetraedric se observă în figura 3.29, împreună

Tabelul 3.25

Proprietățile de simetrie ale orbitalelor în cîmp O_h și T_d

Orbitale		O_h	T_d
Atom central	Liganzi		
s		a_{1g}	a_1
p		t_{1u}	t_2
d		e_g+t_{2g}	$e+t_2$
f		$a_{2u}+t_{2u}+t_{1u}$	$a_2+t_1+t_2$
g		$a_{1g}+e_g+t_{1g}+t_{2g}$	$a_1+e+t_1+t_2$
h		$e_u+2t_{1u}+t_{2u}$	$e+t_1+2t_2$
i		$a_{1g}+a_{2g}+e_g+t_{1g}+2t_{2g}$	$a_1+a_2+e+t_1+2t_2$
	σ	$a_{1g}+e_g+t_{1u}$	a_1+t_2
	π	$t_{1u}+t_{1g}+t_{2u}+t_{2g}$	$e+t_2+t_1$

cu numerotarea atomilor. Orbitalele atomice incluse în calcul sînt $3d$, $4s$ și $4p$ pentru metal și $2s$ și $2p$ pentru oxigen. Orbitalele moleculare și reprezentările ireductibile pentru un complex tetraedric sînt date în tabelul 3.23. Corecțiile pentru suprapunerea ligand-ligand, spre a avea orbitale corect normalizate, sînt date în tabelul 3.24. Valorile numerice pentru integralele G_{ij} ale ionului MnO_4^- sînt date în tabelul 3.26.

Tabelul 3.26

Integrale grupate de suprapunere

E	$G_E(d, \pi) = 0{,}262$	T_2	$G_{T_2}(p, \pi) = -0{,}258$
A_1	$G_{A_1}(s, \sigma_s) = 0{,}677$		$G_{T_2}(\sigma_p, d) = -0{,}167$
	$G_{A_1}(s, \sigma_p) = -0{,}299$		$G_{T_2}(\sigma_p, \sigma_s) = 0{,}035$
	$G_{A_1}(\sigma_s, \sigma_p) = 0{,}091$		$G_{T_2}(\sigma_p, \pi) = 0{,}052$
T_2	$G_{T_2}(p, \sigma_p) = 0{,}108$		$G_{T_2}(d, \sigma_s) = 0{,}246$
	$G_{T_2}(p, d) = 0{,}000$		$G_{T_2}(d, \pi) = 0{,}151$
	$G_{T_2}(p, \sigma_s) = 0{,}353$		$G_{T_2}(\sigma_s, \pi) = -0{,}047$

Elementele diagonale H_{ii} ale ecuației seculare sînt aproximate ca energiile de ionizare ale stărilor de valență (EISV) pentru orbitalele de bază corectate de suprapunerea ligand-ligand [23]. Elementele din afara diagonalei sînt aproximate cu relația:

$$H_{ij} = -2{,}00\ G_{ij}(H'_{ii} \cdot H'_{jj})^{1/2}$$

Factorul 2,00 este folosit în întregul calcul. Suprapunerile ligand-ligand sînt incluse atît în normarea orbitalelor de bază cît și în calculul G_{ij} și H_{ii}. Ecuațiile seculare sînt de ordinul $3(a_1)$, $2(e)$ și $5(t_2)$. Orbitala de bază t_1 este o combinație π de nelegătură.

Ecuațiile seculare au fost rezolvate pentru valorile proprii și vectorii proprii, folosind un program Fortran IBM 7094. S-a făcut o analiză de populație Mulliken [27] pentru fiecare vector propriu. Au fost făcute calcule succesive pînă cînd configurația calculată și sarcina au coincis cu

sarcina presupusă și configurația presupusă, în limite rezonabile. În acest caz soluțiile au fost considerate self-consistente.

Una din metodele de calcul a energiilor de ionizare ale stărilor de valență ale oxigenului este *metoda atomilor izolați*. Acestea au fost calculate pentru stările $2s$ și $2p$ ale oxigenului din datele lui Moore [24]. Energiile calculate în acest fel sînt date în tabelul 3.27. Ionul MnO_4^-

Tabelul 3.27

Nivele energetice în MnO_4^-

Orbitale moleculare	$E[10^3 \cdot cm^{-1}]$
$3a_1$	136
$5t_2$	-15
$4t_2$	$-47{,}2$
$2e$	$-72{,}7$
t_1	$-95{,}3$
$3t_2$	$-105{,}9$
$2a_1$	-113
$2t_2$	-126
$1e$	-136
$1t_2$	-238
$1a_1$	-252
Sarcină inițială Mn	$+0{,}53$
Configurație inițială	$d^{5,87}\ s^{0,25}\ p^{0,37}$
Sarcină rezultată	$+0{,}60$
Configurație rezultată	$d^{5,81}\ s^{0,22}\ p^{0,37}$
Sarcină rezultată a O	$-0{,}40$
Configurație rezultată a O	$s^{1,87}\ p^{4,53}$

are 32 electroni de valență și nivelele sînt umplute cu electroni pînă la sfîrșitul orbitalei t_1. Starea fundamentală este ^1A_g.

Pe lîngă metoda atomilor izolați, pentru calculul energiilor de ionizare ale stărilor $2s$ și $2p$ ale oxigenului a fost utilizată și metoda potențialului de ionizare a hidrurii.

Diagrama nivelelor energetice se observă în figura 3.31. Luînd în considerare și orbitala de valență a oxigenului și folosind expresia $H_{ij} = -2{,}00 \cdot G_{ij}(H_{ii} \cdot H_{jj})^{1/2}$ pentru toate elementele de matrice nediagonale, a fost posibil să se obțină succesiunea $2e4t_2$ pentru MnO_4^-, observată de Ballhausen-Liehr [25]. Este esențial să se ia în considerare orbitala $2s$ a oxigenului, deoarece orbitala de simetrie $t_2\sigma_s$ are o suprapunere esențială cu orbitalele d ale metalului și orbitala pt_2. Astfel, orbitala $2s$ a oxigenului este orbitală de valență importantă în oxoanionul tetraedric și orice calcul bazat numai pe orbitalele $2p$ poate fi considerat incomplet. În tabelul 3.26 se poate observa că suprapunerea σ_s este mai puternică decît suprapunerea σ_p cu orbitalele metalului. Este clar că pentru a aplica un tratament de orbitale moleculare, este necesar un set al stărilor de valență ale ligandului complet. Pentru elemente din a doua perioadă trebuie luate în considerare orbitalele $2s$ și $2p$.

Spectrul electronic al MnO_4^-. Există trei benzi principale sub 50 000 cm^{-1} la 18 300 cm^{-1}, 32 200 cm^{-1} și un umăr indicînd o bandă la 44 000 cm^{-1}. În plus există absorbții mai slabe la circa 14 000 cm^{-1} și 28 000 cm^{-1}. Cele trei tranziții principale sînt datorite probabil unor tranziții permise, iar cele slabe sînt probabil interzise de spin sau interzise orbital d—d.

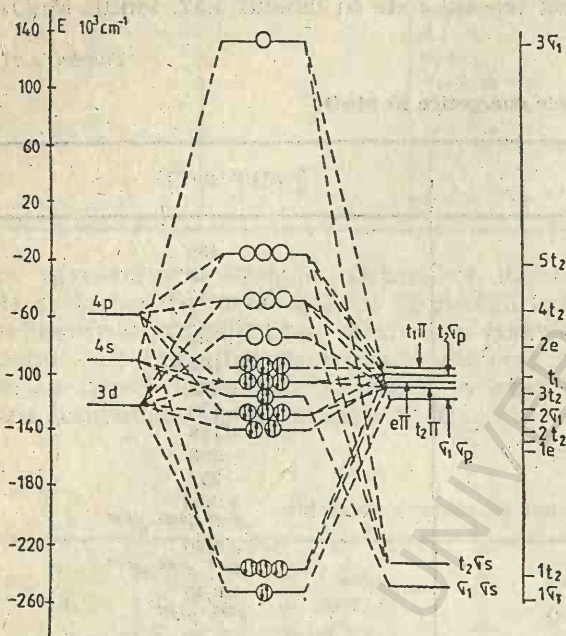


Fig. 3.31. Diagrama nivelelor energetice ale MnO_4^-,

Cu o succesiune ca în figura 3.31, prima tranziție poate fi atribuită unor tranziții permise $^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ $(t_1 \rightarrow 2e)$, în acord cu datele lui Ballhausen-Liehr [25]. Energia monoelectronică calculată pentru această tranziție este 22 600 cm^{-1} Fiindcă tranziția este de la un nivel plin la un nivel gol, energia de repulsie totală în starea excitată este probabil mai mică decît în starea fundamentală. Calculul este în bun acord cu atribuirea benzii de la 18 300 cm^{-1} tranziției $t_1 \rightarrow 2e$.

A doua bandă poate fi atribuită fie la $^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ $(3t_2 \rightarrow 2e)$ sau $^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ $(t_1 \rightarrow 4t_2)$. Calculul făcut mai sus indică tranziția $^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$, $(3t_2 \rightarrow 2e)$, fiindcă 33 200 cm^{-1} este diferența de energie între orbitalele moleculare $2e$ și $3t_2$. Rămîne a treia bandă, observată la 44 000 cm^{-1}, să fie atribuită tranziției $^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ $(t_1 \rightarrow 4t_2)$. Energia de tranziție monoelectronică calculată este 48 100 cm^{-1}, în bun acord cu experiența. Absorbțiile slabe la 14 000 și 28 000 cm^{-1} sînt stări interzise, provenind din tranzițiile $t_1 \rightarrow 2e$ și $3t_2 \rightarrow 2e$, respectiv. Atribuirile complete ale benzilor din spectrul MnO_4^- sînt date în tabelul 3.28.

Valoarea lui Δ în MnO_4^-. Atribuirile respective sugerează o valoare a lui Δ de aproximativ 26 000 cm^{-1} pentru MnO_4^-. Există cîteva argumente din care rezultă că această valoare este mai rezonabilă decît valoarea de 14 000 cm^{-1}, care a fost obținută prin atribuirea celor două benzi principale ale tranzițiilor monoelectronice $t_1 \rightarrow 2e$ și $t_1 \rightarrow 4t_2$ respectiv. S-a arătat că valoarea lui Δ în ionul MnO_4^{2-} este 16 500 cm^{-1} și atribuiri care dau pentru Δ valori mai mici decît această valoare, în MnO_4^-, trebuiesc respinse. Valorile lui Δ în oxoanioni scad pe măsura scăderii valenței atomului central:



$$\Delta[Mn(VII)] > \Delta[Mn(VI)] > [Mn(V)]$$

Tabelul 3.28

Energii de tranziție calculate și observate în MnO_4^-

Max. bandă [cm^{-1}]	f	Atribuiri	Energie monoelectronică calculată [cm^{-1}]
(14 500)	slabă	$^1A_1 \rightarrow {^1T_1}(t_1 \rightarrow 2e)$	22 600
18 300	0,032	$^1A_1 \rightarrow {^1T_2}(t_1 \rightarrow 2e)$	22 600
(28 000)	slabă	$^1A_1 \rightarrow {^1T_1}(3t_2 \rightarrow 2e)$	33 200
32 200	0,070	$^1A_1 \rightarrow {^1T_2}(3t_2 \rightarrow 2e)$	33 200
(44 000)	umăr	$^1A_1 \rightarrow {^1T_2}(t_1 \rightarrow 4t_2)$	48 100

și trecînd de la oxoanionii cromului la cei ai manganului $CrO_4^{3-} > MnO_4^{3-}$, conform tabelului 3.29. Folosind diagrama de orbitale moleculare a MnO_4^- se pot explica spectrele altor oxoanioni tetraedrici cu configurația d^0 (VO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, TcO_4^-, WO_4^{2-}, ReO_4^-, OsO_4), d^1 (CrO_4^{3-}, MnO_4^{2-}, RuO_4^-), d^2 (MnO_4^{3-}, FeO_4^{2-}, MnO_4^-, RuO_4^{2-}).

Corelația energiilor de transfer de sarcină arată că atomii metalelor din prima serie de tranziție au energii cu transfer de sarcină cu valori din ce în ce mai mici, pe măsură ce crește numărul de oxidare al ionului central.

Tabelul 3.29

Valorile parametrului Δ în oxoanioni tetraedrici

Complex	Δ [cm^{-1}]
CrO_4^{3-}	16 000
MnO_4^{3-}	11 000
MnO_4^{2-}	(19 000)
MnO_4^-	26 000
FeO_4^{2-}	12 720
RuO_4^{2-}	21 600
RuO_4^-	28 500

Calculul diagramei energetice, pentru ionul MnO_4^-

a) *Funcții radiale*

Manganul: $3d$: $Mn^+(Mn\ II)d^6$

$R(3d)=0{,}532\Phi_3(5{,}15)+0{,}649\Phi_3(1{,}90)$

$4s$: $R(4s)=-0{,}02110\Phi_1(24{,}385)+0{,}0720\Phi_2(9{,}325)-$

$-0{,}1794\Phi_3(4{,}27)+1{,}0133\Phi_4(1{,}35)$

$4p$: $Mn^0(Mn\ I)$, d^6p

$R(4p)=0{,}01245\Phi_2(10{,}15)-0{,}04345\Phi_3(3{,}915)+$
$+1{,}00086\Phi_4(0{,}97)$

$\Phi_n(\mu)=N_\mu r^{n-1} e^{-\mu r}$ unde N_μ este o constantă de normare.

Oxigenul: $R(2s)=0{,}5459\Phi_2(1{,}80)+0{,}4839\Phi_2(2{,}80)$
$R(2p)=0{,}6804\Phi_2(1{,}55)+0{,}4038\Phi_2(3{,}43)$

Distanțele de legătură Mn—O=1,59 Å=3,01 a_0 și O—O=4,91 a_0.

b) *Integrale de suprapunere*

Integralele de suprapunere diatomice sînt evaluate din combinaţiile liniare ale integralelor de suprapunere ale orbitalelor de tip Slater, folosind valori potrivite pentru p şi t [26]. Cele mai multe orbitale de suprapunere de tip Slater au fost luate din tabelele date de Harold Basch. Integralele de suprapunere diatomice sînt date în tabelul 3.30.

Tabelul 3.30

Integrale de suprapunere diatomice

$S(4s_M, 2s_L)$	=0,347	$S(4p\pi_M, 2p\pi_L)$	=0,161	$2S(2s_L, 2s_L)$	=0,017
$S(2s_M, 2p\sigma_L)$	=0,123	$S(3d\sigma_M, 2s_L)$	=0,211	$S(2s_L, 2p\sigma_L)$	=0,041
$S(2p\sigma_M, 2s_L)$	=0,303	$S(3d\sigma_M, 2p\sigma_L)$	=0,141	$S(2p\sigma_L, 2p\sigma_L)$	=0,071
$S(2p\sigma_M, 2p\sigma_L)$	=0,091	$S(3d\pi_M, 2p\pi_L)$	=0,163	$S(2p\pi_L, 2p\pi_L)$	=0,016

c) *Integrale coulombiene*

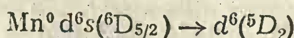
Integralele coulombiene H_{ii} care apar în ecuaţia seculară au fost aproximate ca energii de ionizare ale stărilor de valenţă corectate de suprapunerea ligand-ligand. În general, EISV este funcţie de sarcina şi configuraţia atomului studiat. Procedeul folosit se discută separat pentru metal şi pentru ligand.

d) *Metal*

Pentru o sarcină şi configuraţie atomică date, EISV pentru un anumit fel de atomi este evaluată după cum urmează. Valoarea EISV este considerată ca energia necesară spre a ioniza un electron într-un astfel de mod încît numărul cuantic L al termenului iniţial să fie acelaşi ca şi al termenului final şi variaţia numărului cuantic S să fie —1/2; $\Delta L=0$; $\Delta S=-1/2$.

Valorile EISV sînt evaluate din datele experimentale ale lui Moore [24]. Cînd avem mai mult de un termen de pornire care poate să dea o ionizare care să satisfacă regula $L=0$ şi $\Delta S=-1/2$, termenul iniţial ales este unul cu cea mai joasă energie relativă în starea fundamentală. Deoarece au fost calculate energiile monoelectronice esenţiale de orbitale moleculare, este de aşteptat ca acest procedeu pentru evaluarea energiilor EISV=H_{ii} să excludă partea repulsiilor electronice care separă termenii ce apar dintr-o configuraţie dată.

Ca un exemplu concret, EISV pentru un electron s în Mn^0, d^6s a fost calculată precum urmează:



$$Mn^0\ d^6s(^6D_{5/2}) \rightarrow d^6(^5D_2)$$

$$EISV=59{,}960+14{,}781-17{,}452=57{,}289\ cm^{-1}.$$

Valoarea 59,960 cm^{-1} este potenţialul de ionizare al Mn^0, 14,781 cm^{-1} este energia lui $d^6(^5D_2)$ relativ la starea fundamentală a Mn^+ şi 17,452 cm^{-1} este energia lui $d^6s(^6D_{5/2})$ relativ la starea fundamentală a Mn^0. Au fost folosite procedee similare pentru a calcula alte EISV pentru diferite combinaţii ale sarcinii şi configuraţiilor. În cîteva cazuri poziţia termenilor necesari a fost estimată. Valoarea EISV a manganului a fost estimată prin interpolarea datelor EISV, pentru electronii p de-a lungul primei serii

de tranziție luînd în considerare anumite sarcini și tipuri de configurație. Valorile EISV sînt prezentate în tabelul 3.31 pentru electronii *s*, *p* și *d* ai manganului, ca funcție de configurația inițială și sarcină.

Tabelul 3.31

Valorile EISV pentru mangan

Configurație	Sarcina			
	0	+1	+2	+3
	Mn *d* EISV [10^3 cm^{-1}]			
d^n	46,6	143,8	270,6	431
$d^{n-1}\ s$	75,4	185,5	325,5	493
$d^{n-1}\ p$	83,0	199,5	333,5	501
	Mn *s* EISV [10^3 cm^{-1}]			
d^ns	57,3	126,1	209,3	316
$d^{n-1}s^2$	69,4	142,6		
$d^{n-1}sp$	80,0	154,7		
	Mn *p* EISV [10^3 cm^{-1}]			
d^np	32,7	88	157,8	
$d^{n-1}sp$	41	96		
$d^{n-1}p^2$	41,3			

Astfel, în tabelul 3.31 configurația d^ns, sarcina zero se referă la ionizarea $d^6s \rightarrow d^6$. Datele pot fi prezentate grafic ca în figura 3.32. Pentru alte cazuri se obțin graficele din figurile 3.33 și 3.34.

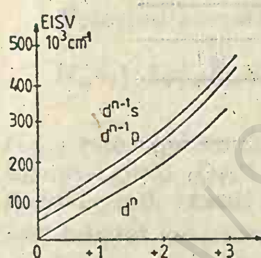


Fig. 3.32. Energia de ionizare a stărilor *d* de valență.

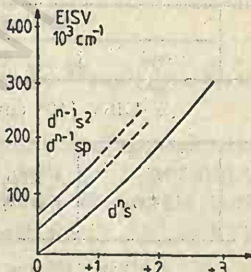


Fig. 3.33. Energia de ionizare a stărilor *s* de valență.

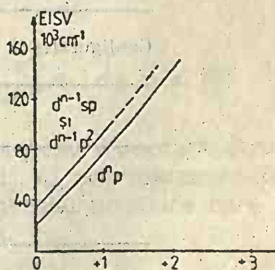


Fig. 3.34. Energia de ionizare a stărilor *p* de valență.

Pentru a evalua pe H'_{ii} pentru o sarcină arbitrară, configurația este reprezentată ca o combinație liniară a celor trei configurații pentru care curbele EISV au fost trasate. Valorile $-H'_{ii}$ au fost date ca niște combi-

nații liniare ale valorilor respective EISV. Ca exemplu va fi evaluată integrala H_{ss} pentru $Mn^{0,53}\, d^{5,87}\, s^{0,23}\, p^{0,37}$. Folosind configurațiile la sarcină +0,53, de pe curbe, pentru $d^n s$, $d^{n-1}s^2$ și $d^{n-1}sp$ rezultă:

$$d^{5,87}\, s^{0,23}\, p^{0,37}=ad^{5,47}\, s+bd^{4,47}\, s^2+cd^{4,47}\, sp;$$

$$a=1,40,\quad b=-0,77,\quad c=0,37.$$

La sarcina +0,53 valorile EISV pot fi citite pe grafic

Configurația	EISV
$d^{5,47}\, s$	90,5
$d^{4,47}\, s^2$	106,5
$d^{4,47}\, sp$	119,5

$$-H_{ss}=1,40\cdot 90,5-0,77\cdot 106,50+0,37\cdot 119,5=-89\ (10^3\ \text{cm}^{-1}).$$

e) *Oxigen*

Au fost folosite metode pentru a evalua pe H_{ii}.

Metoda atomului izolat. Caracteristica de bază este că valorile EISV ale oxigenului sînt tratate ca funcții de sarcină și configurație, asemănător ca pentru metal. O metodă particulară s-a folosit pentru a evalua energia. S-a considerat potențialul de ionizare și cele două valori energetice implicate în ionizare. Pentru fiecare configurație a fost calculată o energie medie E_m, media fiind făcută asupra tuturor termenilor (sau componentelor J ale termenilor). Pentru sarcina zero și configurația sp^5, avem:

$$E_m=\frac{1}{12}\,[5E(^3P_2)+3E(^3P_1)+E(^3P_0)+3E(^1P_1)]=142,187\ \text{cm}^{-1}.$$

Pentru sarcina +1 și configurația sp^4, $E_m=158,881\ \text{cm}^{-1}$. Potențialul de ionizare al 0° este 109,837 cm^{-1}. Deci pentru sarcina +O și configurația sp^5 valorile p ale EISV sînt egale cu:

$$p(\text{EISV})=109,837+158,881-142,187=126,531\ \text{cm}^{-1}.$$

Tabelul 3.32

Valorile EISV ale oxigenului

Configurație	Sarcină		
	−1	0	+1
	s EISV [10^3 cm^{-1}]		
sp^n	154,0	285,6	417,9
s^2p^{n-1}		261,1	396,5
	p EISV [10^3 cm^{-1}]		
sp^n	19,4	126,5	263,2
s^2p^{n-1}		127,8	267,8

Date pentru O^- și configurația sp^5 au fost calculate folosind afinitatea electronică a atomului de oxigen $EA=1,465\pm 0,005$ eV=11,820 cm^{-1}. Datele pentru EISV ale oxigenului sînt date în tabelul 3.32.

Determinarea valorilor H'_{ii} pentru sarcini fracționare se face prin același procedeu indicat la mangan. Trebuie folosiți factorii de corecție care pun în evidență suprapunerea ligand-ligand. Forma acestor factori se va preciza ulterior.

Metoda potențialui de ionizare a hidrurilor. În această metodă EISV a oxigenului în oxoanioni îi este atribuită o valoare sigură fixă, egală cu primul potențial de ionizare al apei. Acesta este 12,61 eV=101,700 cm^{-1}. Potențialul de ionizare al hidrurii este folosit pentru a face o recunoaștere grosieră, pentru faptul că în oxoanion, oxigenul nu este o entitate izolată ci este în preajma altor sarcini. Punînd 101,700 cm^{-1} ca *p*EISV pentru oxigen (s^2p^4), sarcina efectivă a oxigenului este circa —0,21. Deci presupunînd această sarcină —0,21, energia *s*EISV pentru oxigen poate fi estimată (pentru $s^2p^{4,21}$) la circa 236,500 cm^{-1}. Astfel, în metoda potențialului de ionizare pentru apă sînt folosite valori fixe:

$$H'_{\sigma_s\sigma_s}=-236{,}500\,cm^{-1};\quad H'_{\pi\sigma}=H'_{\sigma_p\sigma_p}=-101{,}700\ cm^{-1}.$$

f) *Integralele de schimb* H_{ij}

$$H_{ij}=-2G_{ij}(H'_{ii}H'_{jj})^{1/2}$$

G_{ij} este integrala de suprapunere grupală între funcțiile de bază de simetrie *i* și *j*. Corecția de suprapunere pentru H_{ii} este:

$$\psi_i=\Sigma_\alpha a_{i\alpha}\Phi_{i\alpha}$$

$$\int\psi_i^2\,d\tau=\frac{1}{N_i^2}=\sum_\alpha a_{i\alpha}^2+\sum_{\alpha\neq\beta}\sum a_{i\alpha}\,a_{i\beta}\,S(i\alpha,\,i\beta)$$

Presupunerea de bază este că pentru două orbitale atomice (două orbitale ale unor atomi diferiți sau diferite orbitale ale aceluiași atom) Φ_k și Φ_n:

$$H_{kn}=-2{,}00(H_{kk}H_{nn})^{1/2}\,S(k,n)$$

Folosind această presupunere:

$$H_{ii}=\int(N_i\psi_i)\widehat{H}(N_i\psi_i)d\tau=N_i^2\,H_{i\alpha i\alpha}\,[\sum_\alpha a_{i\alpha}^2+2\sum_{\alpha\neq\beta}\sum a_{i\alpha}\,a_{i\beta}\,S(i\alpha,\,i\beta)$$

$H_{i\alpha i\alpha}$ este egal cu H'_{ii} elementul diagonal necorectat pentru suprapunerea ligand-ligand. Dacă ψ_i au fost deja normate, neglijînd suprapunerea ligand-ligand, atunci N_i este un factor de corecție pentru normare care a fost tabelat anterior. În acest caz $\Sigma_\alpha\ a_{i\alpha}^2=1$. Punînd:

$$N_i=\sum_{\alpha\neq\beta}\sum a_{i\alpha}\cdot a_{i\beta}\,S(i\alpha,\,i\beta)$$

$$H_{ii}=H_{ii}^1\frac{(1+2X_i)}{(1+X_i)}$$

Folosind suprapuneri diatomice și factorii de corecție de normare, funcțiile de bază ale liganzilor au valori pentru $(1+2X_i)/1+X_i)$ date în tabelul 3.33.

Tabelul 3.33

Valori ale $(1+2X_i)/(1+X_i)$

Reprezentare	Funcţie de bază	$(1+2X_i)/(1+X_i)$
E	π	1,027
A_1	σ_s	1,048
	σ_p	1,136
T_2	σ_p	0,945
	σ_s	0,983
	π	1,040
T_1	π	0,947

Pentru orbitalele atomului central $H_{ii}=H'_{ii}$. Elementele de matrice nediagonale H_{ij} se calculează din valorile H'_{ii} necorectate, mai sigur decît din cele corectate H_{ii}, cum poate fi arătat. Dacă:

$$G_{ij}=\int (N_i\psi_i)(N_j\psi_j)\,d\tau=N_iN_j\Sigma_\alpha\Sigma_\mu\, a_{i\alpha}\,a_{j\mu}\, S(i\alpha,\, j\mu)$$

și

$$H_{ij}=N_iN_j\Sigma_\alpha\Sigma_\mu\, a_{i\alpha}\,a_{j\mu}\,(-2{,}00)\,(H_{i\alpha i\alpha}\, H_{j\mu j\mu})^{1/2}\, S(i\alpha,\, j\mu)$$

și presupunînd că $\Phi_{i\alpha}\neq\Phi_{j\mu}$ ceea ce este rezonabil, fiindcă ψ_i și ψ_j sînt funcţii de bază de simetrie aparţinînd la același șir al aceleiași reprezentări ireductibile, se obţine:

$$H_{ij}=-2{,}00\,(H'_{ii}\cdot H'_{jj})^{1/2}\,G_{ij}$$

g) *Soluţia ecuaţiilor seculare*

Ecuaţia seculară $|H_{ij}-EG_{ij}|=0$ a fost rezolvată folosind un *program Fortran-P. T. Monoharan.* Cele patru ecuaţii seculare au fost rezolvate spre a da orbitalele moleculare finale. De exemplu, ecuaţia secundară 2×2 este următoarea:

$$\begin{array}{c} \\ d \\ \pi \end{array}\begin{array}{cc} d & \pi \\ \left|\begin{array}{cc} -121{,}28-W & -57{,}77-0{,}2601\,W \\ -57{,}77-0{,}2601\,W & -104{,}13-W \end{array}\right| \end{array}=0$$

Rădăcinile acestei ecuaţii sînt:

$$E(1e)=-136{,}56\cdot10^3\ cm^{-1}\quad \text{și}\quad E(2e)=-72{,}98\cdot10^3\ cm^{-1}$$

Pentru un ciclu dat, se presupune, la început, o anumită sarcină și o anumită configuraţie pentru metal. Se calculează termenii H_{ii} pentru funcţiile de bază ale ligandului, prin una din cele două metode date mai sus. Pentru fiecare orbitală moleculară calculată în ciclu se face o analiză de populaţie după Mulliken [27], în care fiecare suprapunere de populaţie este divizată egal între cele două funcţii de bază implicate:

$$\psi_i=\Sigma_i C_i\psi_i$$

$$POP_{ni}=\Sigma_j C_{ni}C_{nj}G_{ij}=C_{ni}^2+\sum_{j\neq i} C_{ni}C_{nj}G_{ij}$$

Dacă orbitala moleculară a n-lea este ocupată de un electron, POP_{ni} reprezintă fracţia de timp pe care electronul îl foloseşte în funcţia de bază i sau fracţia de sarcină electronică care este cuprinsă în funcţia de bază i.

Prin adunarea termenilor POP_{ni} configuraţia rezultantă se poate calcula pentru metal şi oxigen. Configuraţia iniţială este schimbată pînă se obţine, după un set de cicluri, un rezultat self-consistent. Rezultatul este considerat self-consistent cînd configuraţia iniţială şi cea finală este practic aceeaşi. Pentru cazul MnO_4^- calculele care folosesc potenţialul de

Tabelul 3.34

Vectori proprii pentru MnO_4

OM	*d*	*s*	*p*	σ_s	σ_p	π
$3a_1$		1,39		−1,02	0,25	
$5t_2$	0,22		1,10	−0,44	−0,009	0,29
$4t_2$	0,80		−0,12	−0,34	0,67	−0,58
$2e$	−0,73					0,90
t_1						1,00
$3t_2$	0,16		0,01	−0,08	−0,71	−0,64
$2a_1$		−0,01		0,14	1,00	
$2t_2$	0,62		−0,17	−0,18	−0,32	0,52
$1e$	0,73					0,52
$1t_2$	0,20		0,02	−0,94	−0,02	0,03
$1a_1$		0,14		0,90	−0,02	

ionizare al apei, sarcina iniţială a Mn era de +0,53, $d^{5,87}s^{0,23}p^{0,37}$ şi sarcina finală $d^{5,81}s^{0,27}p^{0,37}$. Vectorii proprii sînt daţi în tabelul 3.34. Analiza de populaţie, calculul sarcinilor şi configuraţiilor se poate realiza pe baza tabelului 3.35.

Tabelul 3.35

Analiza de populaţie pentru MnO_4^-

OM	*d*	*s*	*p*	σ_s	σ_p	π
$3a_1$		0,89		0,10	0,01	
$5t_2$	0,04		0,94	0,01	0,00	0,02
$4t_2$	0,42		0,00	0,04	0,32	0,22
$2e$	0,37					0,63
t_1						1,00
$3t_2$	0,03		0,00	0,00	0,55	0,42
$2a_1$		0,00	0,00	0,01	0,99	
$2t_2$	0,44		0,07	0,02	0,13	0,34
$1e$	0,63					0,37
$1t_2$	0,08		−0,00	0,92	0,00	0,00
$1a_1$		0,11		0,89	0,00	

3.6.3. Stabilitatea complecșilor octaedrici și tetraedrici

În complecșii tetraedrici 21 de orbitale atomice formează 21 orbitale moleculare.

În acești complecși participă la formarea legăturilor σ nu numai orbitale s și p ci și orbitale d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} ale agenților de complexare. În plus, legăturile π care implică orbitalele p și d ale agenților de complexare joacă un rol major în complecșii tetraedrici ai elementelor d.

Din cele 21 de orbitale moleculare ale complexului tetraedric patru acționează ca orbitale σ, patru ca orbitale σ^*, cinci ca orbitale π și cinci ca π^*, în timp ce trei orbitale p ale ligandului joacă rolul orbitalelor π^n de nelegătură.

În ionul MnO_4^- există 24 electroni de valență (7 ai manganului), 4 de la fiecare atom de oxigen și un electron al sarcinii ionului) care corespund configurației electronice: $(\sigma)^8(\pi)^{10}(\pi^n)^6$.

Deci există 4 legături σ și 5 legături π care corespund stării hibride sp^3 (sau d^3s) a manganului stabilizat prin legăturile π. Distribuția electronilor de valență în ioni și molecule ca VO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, TiO_4^{4-} și $TiCl_4$, care sînt izoelectronici cu MnO_4^-, este similară. Fiindcă acestea au electroni numai în orbitale de legătură și de nelegătură, ionii și moleculele respective sînt foarte stabile.

Configurația spațială adoptată de complecși depinde esențial de modul în care electronii sînt distribuiți în orbitalele moleculare. Astfel, repartiția electronică în complecșii octaedrici este cea mai simetrică în configurațiile date în tabelul 3.36.

Deci complecșii octaedrici sînt mai caracteristici pentru ioni centrali cu configurația electronică d^3, d^5, d^8 și, cînd valoarea lui Δ este mare

Tabelul 3.36

Configurații electronice

Complex	Ion central	Exemple
$(\sigma)^{12}[\pi^n(d)]^3$	d^3	Cr^{3+}
$(\sigma)^{12}[\pi^n(d)]^3(\sigma^*)^2$	d^5	Mn^{2+}, Fe^{3+}
$(\sigma)^{12}[\pi^n(d)]^6(\sigma^*)^2$	d^8	Ni^{2+}
$(\sigma)^{12}[\pi^n(d)]^6$	d^6	Co^{3+}, Fe^{2+}, Pt^{4+}, Pd^{4+}

Tabelul 3.37

Configurații electronice

Complex	Atom central	Exemple
$(\sigma)^{12}[\pi^n(d)]^3(\sigma^*)^1$	d^4	Cr^{2+}, Mn^{3+}
$(\sigma)^{12}[\pi^n(d)]^6(\sigma^*)^3$	d^9	Cu^{2+}

pentru configurația electronică, d^6. În ionii octaedrici cu alte configurații electronice are loc o distorsiune cu diferite grade, de la structura octaedrică. Distribuția electronilor în orbitale moleculare nu este simetrică atunci cînd ionii centrali au configurațiile d^4 sau d^9 (tabelul 3.37). Prezența unui electron (d^4) și a trei electroni (d^9) în orbitalele moleculare de antilegăură σ^*, corespunde la o slăbire a două (din cele șase) legături σ metal-ligand. Deci, patru din cei șase liganzi, așezați în vîrfurile pătratului, sînt legați mai strîns de ionul central decît ceilalți doi care se găsesc deasupra și dedesubtul lor.

Dacă valoarea lui Δ este mare, această distorsiune poate fi deosebit de semnificativă și octaedrul poate fi convertit într-un pătrat, așa cum se observă în cîțiva complecși ai Cu^{2+}, de exemplu $[Cu(CN)_4]^{2-}$. Configurația electronică a complecșilor octaedrici ai cuprului este $(\sigma)^{12}(\pi^n(d))^6$, $(\sigma^* d_{z^2})^2(\sigma^* d_{x^2-y^2})^1$. Deoarece există un singur electron în orbitala $\sigma^*(d_{x^2-y^2})$ de antilegătură, legătura Cu-ligand formată de orbitala de legătură $\sigma(d_{x^2-y^2})$ este mai puternică decît cea formată de orbitala de legătură $\sigma(3d_{z^2})$. Cu alte cuvinte cei patru liganzi din planul xy sînt legați mai puternic de cupru decît cei doi liganzi de pe axa z. Distanța între cupru și liganzi în planul xy este deci mai scurtă decît cea între el și liganzii de pe direcția z. Diferența este uneori așa de mare, încît complecșii Cu(II) pot fi priviți ca plan-pătrați.

Astfel, constantele de stabilitate ale $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$ sînt: $K_1=4{,}15$; $K_2=3{,}50$; $K_3=2{,}89$; $K_4=2{,}13$; $K_5=-0{,}52$, ceea ce arată că stabilitatea scade brusc între K_4 și K_5. Acest fapt este în acord cu tendința Co(II) de a forma patru legături plane puternice și două legături mai slabe care completează un octaedru distorsionat.

Structura octaedrică, pentru o configurație d^8 cu valoarea Δ mare, nu este avantajoasă fiindcă doi electroni sînt prezenți într-o orbitală de antilegătură σ^* puternică. Complecșii plan-pătrați sînt tipici în astfel de cazuri, așa cum se observă la Pt^{2+}, Pd^{2+} și Au^{3+} (d^8) cu o valoare mare a lui Δ. Fiindcă ionul CN^- generează un cîmp puternic (Δ mare), configurația ionului $[(Ni(CN)_4]^{2-}$ (Ni^{2+} este d^8) are de asemenea o structură pătrată.

Cu o valoare a lui Δ mare, generată de liganzi ca CN^-, CO, complecșii octaedrici nu sînt indicați pentru atomi și ioni cu configurație d^7, fiindcă există un electron într-o orbitală puternică de antilegătură σ^*. Complecșii dimeri cu legătura metal-metal sînt mai tipici în acest caz. Elementele d cu număr impar de electroni de valență, și anume Mn, Tc, Re (d^7); Co, Rh (d^9) etc. formează carbonili dinucleari de tip cluster; de exemplu $[Mn(CO)_5]_2$, $[Tc(CO)_5]_2$, $[Re(CO)_4]_2$, $[Rh(CO)_4]_2$ etc. Se formează legături σ metal-metal în carbonilii dinucleari, prin electronul impar al celor doi atomi ai elementului d. Repartiția orbitalelor metalului pentru diferite tipuri de legături în acest caz este prezentată în figura 3.35.

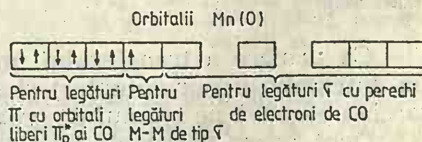


Fig. 3.35. Orbitalele Mn(0).

Formarea complecșilor cu CN^- se explică analog carbonililor. Toți electronii de valență și orbitalele elementelor d sînt de asemenea impli-

cați, în acest caz, în formarea legăturilor (prin mecanism donor-acceptor și dativ). Electronii de valență în $[Fe(CN)_6]^{4-}$ și $[Co(CN)_6]^{3-}$ sînt distribuiți în același fel ca și în molecula izoelectronică $Cr(CO)_6$. Datorită tăriei legăturii M≡CN cianurile complexe au o constantă de instabilitate foarte mică: $[Fe(CN)_6]^{3-}$, ($K_{in} \sim 10^{-35}$), $[Ag(CN)_2]^-$, ($K_{in} \sim 1 \cdot 10^{-21}$), $[Cu(CN)_4]^{2-}$, ($K_{in} \sim 5 \cdot 10^{-28}$), $[Hg(CN)_4]^{2-}$, ($K_{in} \sim 4 \cdot 10^{-41}$).

Complecșii octaedrici cu spin mare și configurații d^1 și l^6, d^2 și d^7 ale ionului central sînt distorsați nesemnificativ și aceasta nu se poate pune în evidență experimental.

Complecșii care conțin ioni metalici cu configurație d^{10} sînt tetraedrici de regulă (puțin frecvent octaedrici). Aceștia asigură acomodarea tuturor electronilor în orbitale moleculare stabile.

3.6.4. Influența și clasificarea liganzilor

Tipul de structură adoptat depinde și de volumul liganzilor care, natural, se resping mutual. Astfel, Mn^{2+} și Fe^{2+} (d^5) formează complecși octaedrici cu F^- (MnF_6^{4-} și FeF_6^{3-}) și complecși tetraedrici cu Cl^- ($MnCl_4^{2-}$, $FeCl_4^-$).

Moleculele CO acționează ca liganzi în diferiți complecși. Carbonilii elementelor *d*, $Cr(CO)_6$, $Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$ etc. sînt de mare importanță teoretică și practică. Ei sînt compuși diamagnetici, în consecință, electronii de valență ai elementului *d* sînt împerecheați în timpul formării lor. Legăturile σ se formează printr-un mecanism donor-acceptor între orbitalele libere ale elementelor și perechile de electroni ale moleculelor CO. Astfel, Cr(0) cu o configurație electronică d^6 reacționează cu șase molecule CO prin șase orbitale libere $3d_\gamma^2$ Cr—CO de tip π $4s\,4p^3$. Legăturile se formează printr-un mecanism dativ. Perechile de electroni $3d_\varepsilon$ ale atomului de crom folosesc orbitalele π^* de antilegătură libere ale moleculelor CO. Legăturile π duc la stabilizarea moleculei $Cr(CO)_6$ (fig. 3.36).

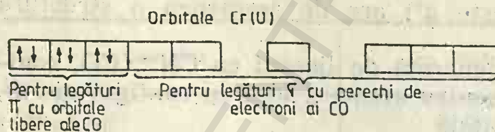


Fig. 3.36. Orbitalele Cr(0).

Ca urmare a transferului unei sarcini de la CO la atomul de crom (în interacția donor-acceptor) și de la crom la CO (în interacția dativă), sarcina efectivă pe atomul de crom este $\delta_{Cr}=0{,}4$.

Dacă facem abstracție de electronii π ai moleculelor CO, configurația electronică a complexului $Cr(CO)_6$ se poate scrie $(\sigma_s)^2(\sigma_d)^4(\sigma_p)^6(\pi_d^{n})^6$. Deci electronii $Cr(CO)_6$ sînt numai în orbitale de legătură (fig. 3.37). Complecșii $Fe(CO)_5$ și $Ni(CO)_4$ sînt izoelectronici cu $Cr(CO)_6$. Aceștia au, de asemenea, nouă orbitale moleculare de legătură, fiecare ocupate de doi electroni, care în mod automat formează legăturile donor acceptor și dative.

În cazul general, în afara interacțiunilor σ (prin orbitalele σ ale ligandului, interacții $L \rightarrow M$) mai pot avea loc două interacții de tip π și anume

$L \rightarrow M$ și $M \rightarrow L$ (fig. 3.38). Interacția $L \rightarrow M$ este de tip π (prin orbitalele de nelegătură π^n sau π de legătură ale ligandului) și se numește *donor-acceptor*, în timp ce, cea de tip $M \rightarrow L$ (prin orbitalele de antilegătură π^* ale ligandului) se numește *dativă*.

Fig. 3.37. Distribuția electronilor în $Cr(CO)_6$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ și $[Co(CN)_6]^{3-}$.

	$[Fe(CN)_6]^{4-}$ $Cr(CO)_6$	$[Co(CN)_6]^{3-}$ $[Fe(CN)_6]^{4-}$	$[Co(CN)_6]^{3-}$
$\sigma^*_x, \sigma^*_y, \sigma^*_z$	— — —	— — —	— — —
σ^*_s	—	—	—
$\sigma^*_{x^2-y^2}, \sigma^*_{z^2}$	— —	— —	— —
$\pi^n_{xy}, \pi^n_{xz}, \pi^n_{yz}$	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓
$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓
$\sigma_{x^2-y^2}, \sigma_{z^2}$	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
σ_s	↑↓	↑↓	↑↓

În liganzii care sînt anioni simpli, interacțiile donor-acceptor și cele dative implică respectiv orbitale de valență pline p și cele neocupate d.

Intensitatea interacțiilor orbitalelor σ, π și π^* ale ligandului cu orbitele d ale atomului central determină mărimea parametrului de scindare Δ. Așa cum s-a menționat, cu cît mai puternică este legătura $L \rightarrow M$, de tip σ_d, cu atît mai ridicat este nivelul orbitalei moleculare σ^*_d și deci cu atît mai mare este Δ. Similar, nivelul orbitalei moleculare $\pi^n(d)$ crește cu o interacție puternică $L \rightarrow M$, adică valoarea lui Δ descrește. Din contră, o interacție puternică $M \rightarrow L$ de tip π micșorează nivelul orbitalei moleculare $\pi^n(d)$, deci crește valoarea Δ. Efectul interacțiilor σ și π ale

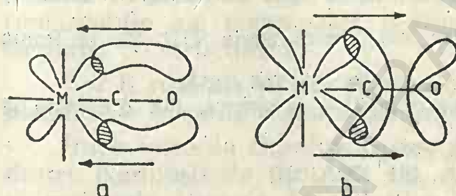


Fig. 3.38. Mecanismul de formare a legăturilor π:
a — donor-acceptor; *b* — dative.

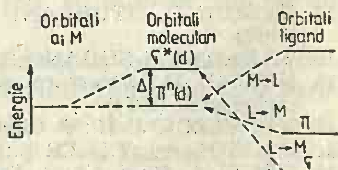
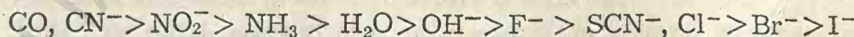


Fig. 3.39. Efectul interacției σ și π a $L \rightarrow M$ și $M \rightarrow L$ asupra valorii Δ.

ligandului cu atomul central, asupra mărimii lui Δ, se vede în figura 3.39. Cu alte cuvinte, acceptori buni ai electronilor $\pi^n(d)$ (CO, CN^-, NO_2^-) produc o scindare semnificativă a nivelului d. Din contră, donori activi de electroni π (I^-, Br^-, Cl^-) produc o scindare foarte mică care implică ordinea în care liganzii sînt angajați în seria spectrochimică:

$$CO, CN^- > NO_2^- > NH_3 > H_2O > OH^- > F^- > SCN^-, Cl^- > Br^- > I^-$$



σ donori puternici; π acceptori — σ donor — σ donori slabi π donori — σ, π donori slabi π acceptori

Liganzii pot fi clasificați după caracterul interacțiilor σ și π, după cum urmează:

1) donori σ: NH_3, NR_3;
2) donori σ și π: F^-, OH^-, H_2O, ROH, R_2O;
3) donori σ și π, acceptori π slabi: Cl^-, Br^-, I^-, SH^-, SCN^-;
4) donori σ, acceptori π: CN^-, CO, NO, PR_3;
5) donori π, acceptori π: C_6H_6, $C_6H_5^-$, C_2H_4.

Bibliografie

1. BLOMSTRAND K. V.; *Die chemie der Jetztzeit*, Heidelberg (1869)
2. WERNER A.; *Ber. dt. chem. Ges*, **40**, 15 (1907)
3. KOSSEL W.; *Z. Physik*, **1**, 395 (1920)
4. MAGNUS A.; Z. *Anorg. allg. Chem.*, **124**, 289 (1922); Phys. Z., **23**, 241 (1922)
5. SIDGWICK N. V.; *J. Chem. Soc.*, **123**, 725 (1923)
6. PAULING L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1367 (1931); **54**, 988 (1932)
7. KIMBALL G. E.; *J. Chem. Phys.*, **8**, 188 (1940)
8. TAUBE H.; *Chem. Rev.*, 50, 69 (1952)
9. LIEHR A. D.; *J. Chem. Educ.*, 39, 135 (1962)
10. EYRING H., WALTER J., KIMBALL G.; *Quantum Chemistry*, J. Wiley and Sons, New York (1960)
11. CLARK R. J. H., LEWIS J., MACHIN D. J., NYHOLM R. S.; *J. Chem. Soc.*, 379 (1963)
12. ILSE F. E., HARTMANN H.; *Z. Physik, Chem.*, Leipzig, 197, 239 (1951)
13. GRIFFITH J. S.; *The Theory of Transition-metal ions*, Cambridge University Press (1961)
14. NEGOIU D., FURLANI C.; *Accad. Naz. dei Lincei*, Seria VIII, 35, 58 Roma (1963)
15. TANABE Y., SUGANO S.; *J. Phys. Soc.*, Japan, 9, 753, 766 (1954)
16. NEGOIU D.; *Structura electronică a combinațiilor complexe*, Ed. didactică și pedagogică (1974)
17. Van VLECK J. H.; *J. Chem. Phys.*, 3, 803, 807 (1935)
18. JAHN H. A., TELLER E.; *Proc. R. Soc.*, A, 161, 220 (1937)
19. ORGEL L. E.; *J. Chem. Soc.*, 4756 (1952)
20. ORGEL L. E.; *An. Introduction to Transition Metal Chemistry, Ligand Field Theory*, Menthuen, London, J. Wiley, New York (1960)
21. NEGOIU M., NEGOIU D.; *Structura compușilor anorganici*, Multiplicat I.P.B. (1982)
22. KIMBALL G. E.; *J. Chem. Phys.*, **8**, 188 (1940)
23. BALLHAUSEN C. J., GRAY H. B.; *Molecular Orbital Theory*, W. A. Benjamin, Inc., New York, Amsterdam (1965)
24. MOORE L. E.; *Atomic Energie Levels*, N.B.S Circular, 467 (1949)
25. BALLHAUSEN J. C., LIEHR A. D.; *J. Mol. Spectr.*, **2**, 342 (1958)
26. MULLIKEN R. S., RIKE C. A., ORLOFF D.; *J. Chem. Phys.*, **17**, 1248 (1949)
27. MULLIKEN R. S.; *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833, 1841 (1955); **36**, 3428 (1962)

4 Bazele structurii cristalelor anorganice

Majoritatea elementelor și combinațiilor lor sînt *solide*. Topologia și geometria lor se poate studia în orice stare de agregare. Compușii cristalini cu structuri periodice pot fi studiați prin *metode de difracție*. Aceste metode au adus un aport deosebit la cunoașterea structurii compușilor anorganici.

Majoritatea compușilor solizi anorganici prezintă structuri extinse în mod nedefinit *mono-*, *bi-* sau *tridimensionale*.

Structura compușilor anorganici caracteristică stării solide se distruge cînd cristalul se dizolvă, se topește sau se vaporizează. Există puține solide care se vaporizează fără descompunere.

Unii compuși nu pot exista decît în stare solidă. Astfel Cs_2O formează pături infinite și nu poate exista ca moleculă Cs_2O în stare de vapori.

Compușii nestoechiometrici nu sînt o raritate. Unii compuși stoechiometrici ca FeO au fost obținuți abia în timpul din urmă. Proprietățile remarcabile ale compușilor nestoechiometrici pot fi înțelese numai în corelație cu structura lor.

Vor fi studiați în primul rînd cei mai simpli compuși anorganici. Simplitatea de formulă chimică nu implică totdeauna simplitatea de structură.

Între formula chimică și structură nu există o relație directă. Astfel, dintre compușii de tip AX: HI, AuI, CuI, NaI și CsI, numai HI există ca molecule discrete. În ceilalți compuși, aurul are număr de coordinație doi, cuprul patru, sodiul șase și cesiul opt. Deci la același tip de formulă AX pot apare aranjamente cu diferite numere de coordinație și invers, la formule diferite poate apărea același număr de coordinație.

Diferențe de structură apar la compușii izomeri (molecule finite, ioni complecși) și la cei polimorfi (alotropie la elemente).

Se cunosc astăzi peste 400 modificații (forme alotrope) ale elementelor. Structura elementelor diferă prin structura cristalelor (alotropie de formă) și prin compoziția moleculelor lor (alotropie de compoziție). Alotropia depinde de structura atomilor care determină tipul de legătură chimică, structura moleculară și structura cristalelor.

Astfel, de pildă, argonul are opt electroni de valență puternic împerecheați astfel încît molecula sa este monoatomică. Nu sînt posibile decît interacțiuni de dispersie între atomi, deci în stare solidă formează rețele (cubice cu fețe centrate sau hexagonale) cu numere de coordinație mari.

Clorul cu un electron impar se poate uni cu un alt atom într-un singur fel spre a forma molecule diatomice.

Sulful cu doi electroni impari poate forma lanțuri în zig-zag care din cauza stării sale de hibridizare sp^3 (unghi S-S-S de 107°55′) se pot închide spre a forma cicluri cu opt atomi.

Fosforul cu trei electroni impari poate forma molecule tetraedrice tetraatomice sau polimeri cu pături duble.

Siliciul din cauza stării de hibridizare sp^3 formează o rețea tridimensională de tip diamant.

Aluminiul și elementele *s*, magneziul și sodiul, au număr de electroni de valență din ce în ce mai puțini și orbitale de valență libere tot mai multe, ceea ce reduce tăria legăturii prin doi electroni și întărește tendința de a forma legături nelocalizate care final devin legături metalice.

Scăderea numărului de electroni de valență, trecînd de la elementele *p* la elementele *s* este responsabilă de tranziția de la nemetale cu rețele moleculare (Ar, Cl_2, P_4) la nemetale cu atomi în lanțuri (S_∞), pături duble (fosfor), rețele tridimensionale (siliciu), în sfîrșit la rețele metalice.

Pentru cunoașterea unui compus, trebuie stabilită prin analiză elementară *„formula empirică“* urmată de *scrierea formulei structurale* care indică modul de legare a atomilor (prezentare topologică) și apoi de *descrierea geometriei sistemului*. Pentru a prezenta topologia și geometria unei molecule trebuie cunoscută masa moleculară.

Trebuie făcută distincție între cea mai simplă unitate chimică din sistem care se repetă și unitatea cristalografică repetabilă. Astfel în lanțul:

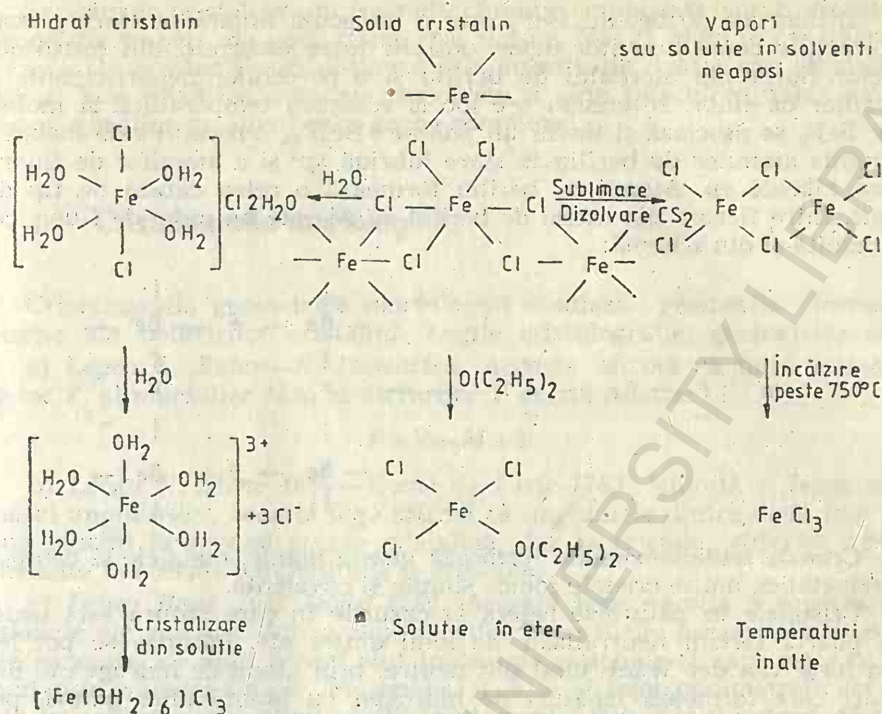


formează *unitatea care se repetă* pe cînd HgO este *unitatea chimică de repetiție*. Pentru cazurile bi- și tridimensionale există o celulă unitară care prin translație reproduce cristalul. Aceasta conține în mod obișnuit mai mult decît o unitate chimică (corespunzătoare formulei simple).

Pentru clorura de sodiu celula unitară poate fi o celulă unitară cubică. Aceasta conține 4NaCl, dar aceeași structură poate fi descrisă admițînd pentru clorura de sodiu o celulă unitară romboedrică cu 2NaCl sau 1NaCl pe celulă, ceea ce înseamnă că datele cristalografice pot să nu aibă o legătură directă cu interpretările structurale.

Formarea și stabilitatea unor compuși depind de *factori geometrici* (unghiurile și de distanțele interatomice) la care se adaugă *factorii topologici* (de conexiune). Astfel de exemplu faptul că nu există oxizi de tipul A_2X_3 cu o structură simplă în pături în care A să se lege de 6X și X de 4A este o problemă topologică și decurge din lipsa unei rețele plane potrivite.

O tratare completă a structurii unui compus anorganic trebuie să țină seama de *schimbările structurale* care au loc la topire, vaporizare, dizolvare în stare solidă, lichidă sau vapori. Cunoașterea stării solide trebuie să ia în considerare formele polimorfe obținute la diferite temperaturi și influența presiunii asupra formării și variației structurilor respective. Ca exemplu se prezintă structura $FeCl_3$ în diferite situații:



În mod asemănător PCl_5 în stare de vapori constă din molecule sub formă de bipiramidă trigonală, pe cînd în stare solidă constă din ioni complecși de tipul (PCl_4^+) (PCl_6^-). Conductibilitatea electrică a substanței solide este în acord cu această structură ionică.

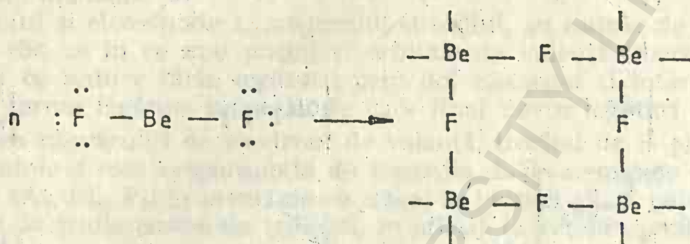
În cristale se disting grupe de atomi în care atomii sînt legați mai puternic decît grupele între ele. Grupele de atomi se pot lega mono-, bi- sau tridimensional prin *legături ionice, de hidrogen* sau *van der Waals*. Cînd grupele de atomi sînt legate prin forțe van der Waals cristalele se numesc *moleculare* (*grupe finite*).

Există obiceiul să se facă o clasificare generală a cristalelor ținînd seamă de legăturile ionice, covalente, metalice și van der Waals. Totuși legăturile admise mai înainte ca pure sînt rare. Legăturile reale sînt de tip intermediar. Într-un cristal există de obicei mai multe tipuri de legături. Astfel de exemplu, în $HgBr_2$ cele mai scurte legături definesc molecule finite. Unitățile respective se unesc prin legături mai slabe metal-halogen pentru a forma pături bidimensionale între care se exercită forțe van der Waals și mai slabe.

Dacă o moleculă posedă perechi de electroni neparticipanți și alta posedă orbitale libere, se formează o legătură donor-acceptor între ele. Aceasta este o *legătură covalentă*. În acest sens BF_3 reacționează cu NH_3 formînd compusul stabil $H_3N:BF_3$ în care borul joacă rolul de acceptor și azotul de donor.

Interacția donor-acceptor între molecule cauzează adesea o tranziție a substanței din stare gazoasă în stare lichidă sau solidă.

Difluorura de beriliu BeF_2 este o moleculă liniară în stare gazoasă. Interacţiile donor-acceptor devin posibile între molecule, din cauza orbitalelor libere ale atomului de beriliu şi a perechilor neparticipante ale atomilor de fluor. Interacţia are loc la scăderea temperaturii şi moleculele BeF_2 se asociază şi devin un *polimer* Be_nF_{2n}. Procesul este însoţit de tranziţia atomilor de beriliu în stare hibridă sp^3 şi a atomilor de fluor în stare hibridă *sp*. Atomii de beriliu formează o reţea cubică de tip diamant. Între fiecare doi atomi de beriliu se găseşte un atom de fluor, ceea ce rezultă şi din schemă:



Cristale tridimensionale formează gazele nobile, metalele şi compuşii intermetalici, multe cristale ionice simple şi covalente.

Cristalele în pături se referă la cazurile în care pătura este neutră sau poartă sarcini neutralizate de ionii dintre ele. Păturile se pot lega prin forţe van der Waals cînd sînt neutre, prin atomi de hidrogen ai unei pături care formează legături de hidrogen cu atomii altei pături, prin legături de hidrogen formate cu molecule de apă dintre pături.

Structurile în lanţuri se pot forma prin legarea atomilor de acelaşi fel între ei. Lanţuri se mai pot forma din atomi alternanţi sau prin legarea unor grupe AX_3, AX_4, AX_6 etc.

Cristalele care conţin complecşi finiţi sînt fie cristale moleculare fie cristale ionice care conţin ioni complecşi finiţi. În cristalele moleculare, moleculele identice nepolare sînt legate prin forţe van der Waals. În această categorie sînt incluse cristale ale nemetalelor, ale unor halogenuri metalice AX_n, unele polihalogenuri de tip A_2X_6 şi A_2X_{10}, carbonilii metalici şi compuşii de coordinaţie neutri ca de exemplu $[Co(NH_3)_3(NO_3)_3]$.

Există o corelaţie între tipul de structură şi tipul de legătură. Această corelaţie nu are un caracter general.

Astfel, sistemelor liniare simple cu conexiune doi le corespund structuri cristaline moleculare, în pături, lanţuri şi structuri tridimensionale, cu diferite tipuri de legături. Structura de tip NaCl esenţial ionică este adoptată de azoturi, carburi ale metalelor tranziţionale şi unii compuşi intermetalici. Proprietăţile sulfurilor PbS, PbSe, PbTe cu structură de tip NaCl sugerează interacţiuni mai complexe decît cele pur ionice. Structura de tip blendă a fost folosită atît pentru compuşi ionici cît şi pentru compuşi covalenţi.

Fluorurile de tip AX_2 şi oxizii de tip rutil sînt consideraţi esenţial ionici. Oxidul de tip rutil ReO_2 este însă un conductor metalic.

Ţinînd seama de aceste consideraţii se vor descrie structurile unor compuşi simpli A_mX_n ca entităţi geometrice mai degrabă decît ca tipic ionice, covalente sau cu structuri metalice.

Structurile cristalelor cu formule chimice complicate vor fi discutate în corelație cu cele ale unor tipuri mai simple. Vor fi luate în considerare variante ale acestor tipuri obținute prin substituție, adiție sau eliminare, regulate sau statistice, variante distorsate și prin înlocuirea unora sau a tuturor speciilor de atomi prin grupe complexe.

4.1. Cristalografia morfologică

Cristalografia geometrică morfologică studiază geometria formelor externe ale poliedrilor cristalini. Legile cristalografiei geometrice sînt:

a) *Legea L. Euler—R. Descartes.* Aceasta afirmă că între numărul fețelor F, al muchiilor M și al vîrfurilor V există relația:

$$F+V=M+2$$

b) *Legea N. Steno-1669—Romé de l'Isle-1783.* Numită și *legea constanței unghiurilor*, această lege afirmă că unghiurile dintre două fețe sau două muchii la aceeași specie cristalină, dar la cristale diferite, rămîn constante la aceeași temperatură și presiune.

c) *Legea René Just Haüy-1784.* Această lege numită a *raporturilor raționale ale parametrilor* se enunță astfel: raporturile parametrilor a două fețe oarecare ale unui cristal sînt totdeauna raționale și exprimate în general prin numere simple. Parametrii a, b, c ai feței parametrale rezultă prin trunchierea paralelipipedului fundamental (fig. 4.1) și reprezintă unități de măsură pe axele ox, oy și oz. În funcție de acești parametri, pen-

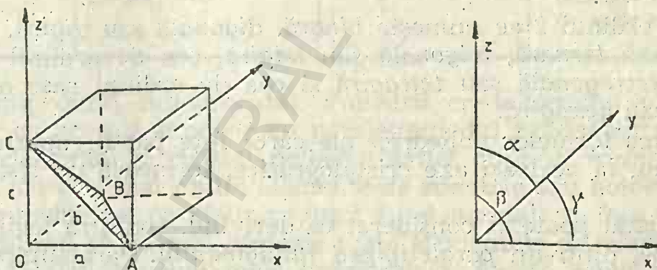


Fig. 4.1. Legea trunchierilor raționale.

tru o altă față paralelă cu fața ABC care taie axele în punctele m_1, n_1 și p_1 se poate scrie:

$$m_1=ma,\ n_1=nb \text{ și } p_1=pc$$

Rezultă că raporturile:

$$\frac{a}{m_1}=\frac{a}{ma}=\frac{1}{m}=h_1,\ \frac{b}{n_1}=\frac{b}{nb}=\frac{1}{n}=k_1 \text{ și } \frac{c}{p_1}=\frac{c}{pc}=\frac{1}{p}=l_1$$

sînt raționale și se exprimă în general prin numere întregi. Indicii h_1, k_1, l_1 sînt *indicii lui W. H. Miller* ai feței M_1, N_1, P_1 paralelă la ABC.

Ecuația unei fețe este:

$$\frac{h}{a}x+\frac{k}{b}y+\frac{l}{c}z=1.$$

Ecuația unui plan paralel cu fața *(hkl)* care trece prin origine este:

$$hX+kY+lZ=0$$

$$\text{unde } \frac{x}{a}=X,\ \frac{y}{b}=Y \text{ și } \frac{z}{c}=Z.$$

Ecuația planului care trece prin punctul de coordonate *(u, v, w)* este:

$$ku+hv+lw=0.$$

d) *Legea C. S. Weiss.* Această lege se mai numește *legea zonelor.* Mai multe fețe ale unui cristal, care se întretaie după muchii paralele, constituie *o zonă.* În apariția progresivă a fețelor unui cristal, plecînd de la un tetraedru fundamental *OABC,* fiecare față este determinată de zonele pe care le formează între ele fețele precedente.

Simetria formelor cristalografice constituie o caracteristică esențială, pe care se bazează clasificarea cristalelor. Simetria la care ne referim este simetria morfologică a cristalelor sau simetria externă.

Axele, planele și *centrul* sînt elementele cele mai simple de simetrie. Acestor elemente de simetrie le corespund *operații de simetrie.*

Acestea sînt: *rotirea* pentru axe, *reflexia* sau *oglindirea* pentru plane și *inversiunea* pentru centru. Există și *operații de simetrie combinate,* de exemplu rotația combinată cu o inversie față de un centru de simetrie, reflexia combinată cu inversiunea și rotația combinată cu reflexia (giroida).

Axa de ordinul 2 se numește *binară, digonală* sau *digiră,* cea de ordinul trei, axă *ternară, trigonală* sau *trigiră,* cea de ordinul patru axă *cuaternară, tetragonală* sau *tetragiră* și cea de ordinul șase axă *senară, hexagonală* sau *hexagiră.*

Totalitatea formelor poliedrice ale căror fețe pot fi raportate, ca poziție în spațiu, la aceleași axe cristalografice, formează un *sistem cristalografic.*

Orice cristal poate fi considerat ca derivînd, conform legii trunchierilor raționale, dintr-un *paralelipiped fundamental.* Paralelipipedele fundamentale se pot deduce dintr-un paralelipiped oarecare, punînd anumite condiții parametrilor *a, b, c* ai feței fundamentale sau raporturilor lor $a:b:c$ și unghiurilor α, β și γ ale muchiilor paralelipipedului.

Formele cristalografice care derivă din fiecare specie de paralelipiped fundamental constituie un *sistem cristalografic.* Există șapte sisteme cristalografice: *triclinic, monoclinic, rombic, patratic, hexagonal, romboedric* și *cubic.* Principalele caracteristici ale sistemelor cristaline sînt date în tabelul 4.1.

Specia de paralelipiped fundamental al sistemului triclinic cuprinde teoretic o infinitate de indivizi, deoarece unghiurile și laturile pot lua o infinitate de valori.

Trunchierea unui anumit paralelipiped fundamental se poate face în diferite moduri, astfel să scoată în evidență toate elementele de simetrie

Tabelul 4.1

Caracteristici ale sistemelor cristalografice

Sistem	Relații între laturile și unghiurile celulei unitare	Lungime și unghiuri specifice	Simetrie caracteristică
Triclinic	$a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90°$	a, b, c α, β, γ	Identitate sau inversie
Monoclinic	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\gamma=90°\neq\beta$	a, b, c β	Axă de ordinul 2 în direcția y
Ortorombic (rombic)	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	a, b, c	Axă ordin 2 în 3 direcții perpendiculare
Tetragonal	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	a, c	Axă ordin 4 în direcția z
Trigonal și hexagonal	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90°$ $\gamma=120°$	a, c	Axă ordin 3 sau 6 în direcția z
Cubic	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	a	Patru axe de ordin 3 înclinate la 54°44′ față de axele celulei unitare

ale paralelipipedului fundamental. Poliedrii cristalografici obținuți sînt diferiți, dar cu aceeași simetrie cu paralelipipedul fundamental. Paralelipipedul fundamental și cu toți poliedrii astfel obținuți formează o *clasă de simetrie* (cu cele mai multe elemente de simetrie sau holoedrică).

Cînd trunchierea paralelipipedului fundamental se face astfel încît poliedrii rezultați să nu mai păstreze toate elementele de simetrie, rezultă poliedre cu o simetrie mai mică (meriedrică). Există șapte clase holoedrice și 25 clase meriedrice.

Unui anumit paralelipiped fundamental îi poate corespunde un anumit număr de clase de simetrie (una holoedrică și altele hemiedrice) deduse din toate posibilitățile de asociere a elementelor de simetrie, compatibile cu paralelipipedul fundamental la care se referă și cu legile de existență simultană a elementelor de simetrie ale aceluiași poliedru cristalin.

Elementele de simetrie care iau parte la simetria unei clase cristalografice constituie un grup concurent într-un punct (centrul poliedrului) și de aceea clasele de simetrie (clasele cristalografice) se numesc *grupuri punctuale*. Există 32 grupuri punctuale corespunzător celor 32 clase de simetrie (F. C. Hessel, 1830), care se împart în cele șapte sisteme cristalografice (tabelul 4.2). Ele reflectă simetria externă a cristalelor.

Notarea grupurilor punctuale (tabelul 4.2) se face după *sistemul internațional*, după *sistemul Hermann Mauguin* sau după *notația lui A. M. Schoenflies*. Aceste sisteme utilizează pentru notarea unei rotații în jurul unei axe de ordinul n, numărul n. Pentru rotație cu oglindire se utilizează o bară deasupra indicelui n. Existența unei oglindiri se notează cu m, iar oglindirea într-un plan perpendicular pe axa n se notează n/m.

Tabelul 4.2

Notația claselor de simetrie (grupurilor punctuale)

Sistem cristalografic	Herman-Mauguin	Schöenflies	Internațional
Triclinic	1 $\bar{1}$	C_1 $S_2(C_i)$	1 $\bar{1}$
Monoclinic	2 m $2/m$	C_2 $C_{1h}(C_s)$ C_{2h}	2 m $2/m$
Ortorombic	$mm2$ 222 mmm	C_{2v} $D_2(V)$ $D_{2h}(V_h)$	$2mm$ 222 mmm
Tetragonal	4 $\bar{4}$ $4/m$ $4mm$ $\bar{4}\ 2m$ 422 $4/mmm$	C_4 S_4 C_{4h} C_{4v} $D_{2d}(V_d)$ D_4 D_{4h}	4 $\bar{4}$ $4/m$ $4mm$ $\bar{4}\ 2m$ 422 $4/mmm$
Trigonal	3 $\bar{3}$ $3m$ $\bar{3}m$ 32	C_3 $S_6(C_{3i})$ C_{3v} D_{3d} D_3	3 $\bar{3}$ $3m$ $\bar{3}m$ 32
Hexagonal	6 $\bar{6}$ $6/m$ $6mm$ $6m2$ 622 $6mm$	C_6 C_{3h} C_{6h} C_{6v} D_{3h} D_6 D_{6h}	6 $\bar{6}$ $6/m$ $6mm$ $\bar{6}m2$ 622 $6/mmm$
Cubic	23 $m3$ $\bar{4}3m$ 432 $m\bar{3}m$	T T_h T_d O O_h	23 $m3$ $\bar{4}3m$ 432 $m\bar{3}m$

Sistemul triclinic conține cristale care posedă cel mult un centru de simetrie. El conține două clase, una total asimetrică (holoedrică) și alta care admite un centru de simetrie. Cristalizează în acest sistem aproximativ 10% din cristalele studiate. Exemple de substanțe care cristalizează în acest sistem sînt: albitul, anortitul, bicromatul de potasiu etc.

Sistemul monoclinic nu conține forme simple. Acesta conține trei clase. Aproximativ 42% din cristalele studiate fac parte din sistemul monoclinic. Cristalizează în acest sistem: gipsul, ortoza, realgarul, auripigmentul, criolitul etc.

Sistemul rombic sau *ortorombic* conține trei clase de simetrie. Formele simple sînt: *piramida rombică* și *bipiramida rombică*. Clasa a treia se numește *rombică bisfenoidală*. Aproximativ 28% din cristalele cunoscute cristalizează în acest sistem. Se pot da următoarele exemple: salpetrul, witeritul, stronțianitul, ceruzitul, aragonitul, baritina, olivina, stibina, calcozina etc.

Sistemul trigonal sau *romboedric* conține cinci clase de simetrie. *Piramida trigonală* este primitivă (v. pag. 273). Celelalte clase sînt: *trigonal trapezoidală, ditrigonal piramidală, ditrigonal scalenoedrică* și *romboedrică*. Cristalizează în acest sistem: cuarțul, cinabrul, carborundul, arsenul, antimoniul, bismutul etc.

Sistemul hexagonal este singurul pentru care paralelipedul fundamental este de o simetrie mai redusă, rombică. Acest sistem conține o singură zonă hexagonală și are șapte clase de simetrie. Clasa *hexagonal piramidală* se mai numește, în altă nomenclatură, *primitivă*. Forme simple sînt: *bipiramida hexagonală, prisma hexagonală, romboedrul*. Aproximativ 7% din cristalele cunoscute cristalizează în acest sistem. Cristalizează în acest sistem: dolomitul, cuarțul, apatitul, würtzitul etc.

Sistemul pătratic cuprinde șapte clase de simetrie și conține toate cristalele care au o singură zonă tetragonală. Forma primitivă este o *prismă cu baza pătrată*. Formele simple sînt: *piramida pătratică* (primitivă, clasa holoedrică), *bipiramida pătratică, prisma tetragonală* etc. Aproximativ 5% din cristalele cunoscute cristalizează în acest sistem. Se pot da exemplele: calcopirita, zirconul, rutilul, anatasul, casiterita etc.

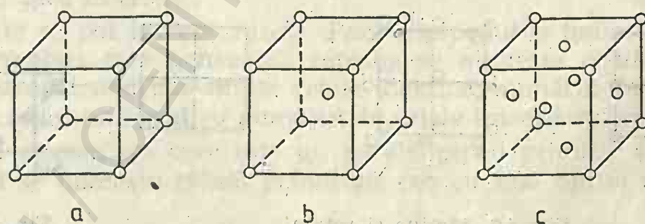


Fig. 4.2. Rețea cubică.

Sistemul cubic constă din cinci clase. Acest sistem cuprinde cristalele cu trei zone tetragonale și patru zone hexagonale. În rețeaua cubică există trei moduri de așezare a punctelor identice compatibile cu simetria cubică holoedrică a rețelei, de unde rezultă trei paralelipipede elementare (fig. 4.2, *a, b, c*). Rețeaua cubică simplă cu nodurile în cele opt colțuri ale cubului primitiv conține un nod întreg. Cubul centrat intern

are două noduri. Cubul cu fețe centrate conține patru noduri. Rețelele *b* și *c* sînt rețele multiple care se pot obține din rețeaua primitivă prin translație. Forme simple sînt: *cubul, octaedrul* și *tetraedrul*. Aproximativ 8% din cristalele cunoscute cristalizează în acest sistem. Cîteva exemple sînt: pirita, blenda, galena, fluorina, diamantul, spinelii etc.

4.2. Cristalografia geometrică structurală [1] (cristalochimia)

Cristalografia geometrică, structurală, studiază structura internă a cristalelor.

În fiecare specie cristalină există o unitate, constituită dintr-un grup de atomi, care este numită *„motiv“ spațial al „modelului“ cristalin*. Structura cristalului este rezultatul aranjării și repetării periodice a „motivului“ în „modelul“ corespunzător. Modelul de aranjare a motivului în spațiu se poate sistematiza luînd cîte un punct numit *nod*, aranjat în același loc față de motivul care se repetă, marcînd și unind poziția acestora în trei direcții convenabil alese. Rezultă o *rețea spațială*. Rețeaua spațială reprezintă un model conform căruia se repetă motivul în spațiu. Aceasta este expresia periodică a structurii cristalului. Motive diferite pot conduce fie la rețele diferite, fie la aceeași rețea. Se pot alege rețele astfel ca ele să reediteze prin translație, în cele trei direcții, un paralelipiped asemenea celui fundamental corespunzător formei morfologice a cristalului la care se referă rețeaua.

Motivul (unul sau mai mulți atomi) poate fi foarte variat de la o substanță la alta care cristalizează în aceeași rețea. În figura 4.3, *a* se observă un motiv format dintr-un atom, în *b* din doi atomi și în *c* rețeaua respectivă. Cercurile pot reprezenta atomi sau grupe de atomi. Rețeaua rezultă unind în mod identic punctele echivalente ale motivului repetat. Aceleași puncte (noduri) pot fi unite diferit. Deci rețeaua se poate alege diferit, de exemplu după diagonalele figurilor *a* și *b* date în figura 4.3.

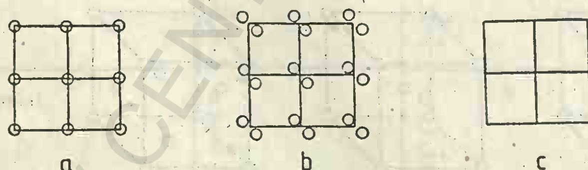


Fig. 4.3. Motive și rețele.

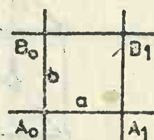


Fig. 4.4. Rețea plană.

Rețelele nu diferă prin poziția nodurilor, ci prin modul cum sînt legate nodurile. Alegerea rețelei depinde de criterii de simplitate, simetrie, înțelegerea structurii, asemănarea cu paralelipipedul fundamental, reeditarea cristalului prin repetiție, posibilitatea de a calcula unele date în coordonate rectangulare etc. Toate sistemele de noduri ale rețelei legate de același motiv sînt superpozabile prin translație.

Unui aranjament atomic determinat, într-un motiv determinat, repetat periodic și încadrat într-o rețea îi corespunde o structură. Pozițiile atomilor în motiv sînt în general diferite de nodurile rețelelor.

Se numește *rețea* sistemul de puncte, numite noduri, obținute prin intersecția a două fascicule de drepte paralele. Aceasta constituie o *rețea plană* (fig. 4.4).

Paralelogramul $A_0A_1B_1B_0$ se numește *paralelogram primitiv* sau *ochi primitiv*. Laturile *a*, *b* se numesc *parametrii rețelei*. Rețeaua poate fi definită matematic ca ansamblul punctelor (nodurilor) generate de vîrful vectorului $\overrightarrow{ma} + \overrightarrow{nb}$, unde *m* și *n* pot lua toate valorile întregi sau zero. Rețeaua poate fi *mono-*, *bi-* sau *tridimensională*. Rețeaua cristalină tridimensională este definită prin elementele paralelipipedului său primitiv (fig. 4.5). O rețea în spațiu este ansamblul punctelor definite de vectorul $\overrightarrow{ma} + \overrightarrow{nb} + \overrightarrow{pc}$, unde *m*, *n* și *p* pot lua toate valorile întregi sau zero.

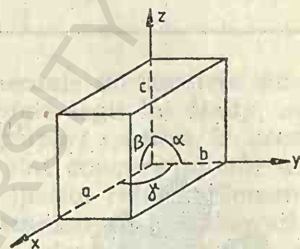


Fig. 4.5. Paralelipipedul primitiv.

Într-un paralelogram primitiv fiecare nod corespunde la patru paralelograme vecine. Deci unui paralelogram primitiv îi corespunde un nod. La fel, unui paralelipiped primitiv îi corespunde un nod.. Toate paralelipipedele primitive conțin un singur nod.

Nodurile sînt identice. Nodurile, mijlocul laturilor și intersecția diagonalelor paralelipipedelor rețelelor sînt *centre de simetrie*. La rețelele plane, prin fiecare nod trece o axă de simetrie. Aceeași proprietate o au centrele paralelogramelor și mijloacele laturilor.

Un *plan* se notează cu indicii feței *(hkl)* dedusă din parametri ca și pentru fețele cristalelor. Planul conține trei noduri. Cu cît indicii sînt mai mari cu atît densitatea nodurilor în plane este mai mică. Planele reticulare cu indici mari conțin o densitate a materiei atît de mică încît forțele de coeziune dintre atomi pot fi atît de mici încît să nu formeze o față morfologică în cristal.

Rețelele se pot intrepătrunde. Paralelipipedul primitiv sau un paralelipiped compus care generează rețeaua se numește *celulă elementară*. Dacă se intrepătrund mai multe rețele identice, numărul de noduri al celulei elementare este egal cu numărul de rețele intrepătrunse.

Celula elementară care este un paralelipiped primitiv și are deci un singur nod se numește *celulă primitivă*, cea cu mai multe noduri *multiprimitivă*.

Nu orice element de simetrie poate fi o proprietate a celulei elementare. De pildă o axă de ordinul 5 nu poate fi un element de simetrie al unei celule elementare, deoarece pentagoanele cu laturi egale nu pot fi împachetate împreună fără a lăsa spațiu gol (fig. 4.6).

Celulele elementare (unitare) și deci rețelele posibile caracteristice sistemelor cristalografice au fost stabilite de A. Bravais. El a arătat că există 14 tipuri de celule elementare independente, grupate în 7 sisteme cristaline (fig. 4.7).

Relațiile dintre parametri și unghiurile celulei elementare primitive, cu rețele Bravais, sînt caracteristice paralelipipedului fundamental. Această celulă elementară primitivă se notează cu *P*. Celula de tip *C* (sau *A*) este dublu primitivă. Rezultă prin interpătrunderea a două celule primitive deplasate una față de alta cu $\frac{a+b}{2}$. Aceasta are fețele bazelor primei celule centrate (3 în fig. 4.7). Celula elementară de tip *B* are fețele centrate pe direcția *b*.

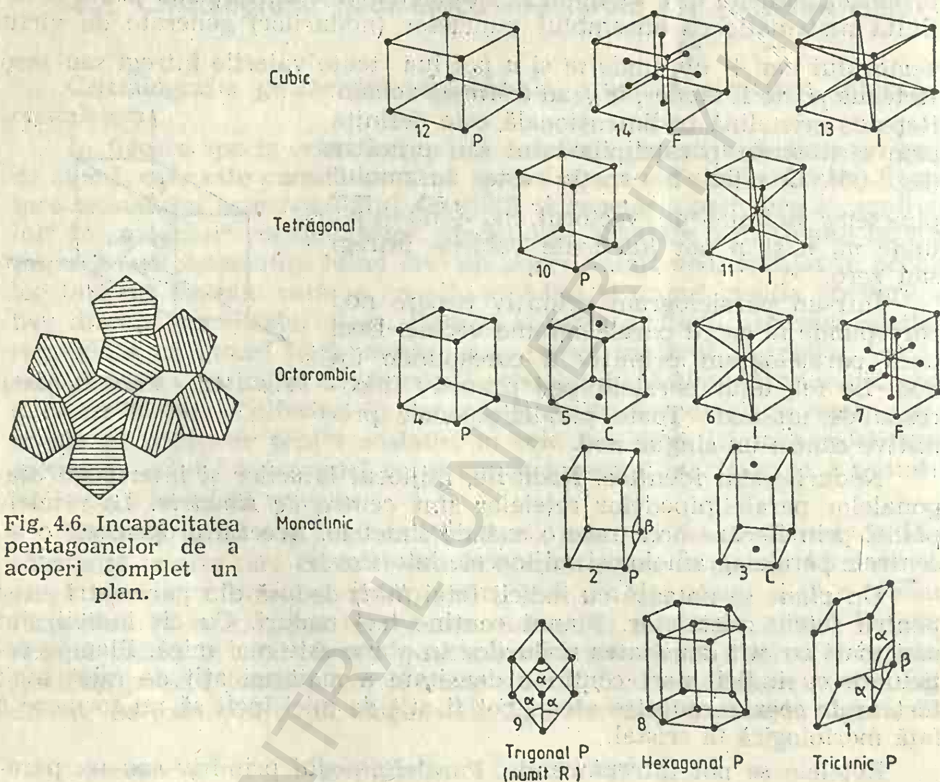


Fig. 4.6. Incapacitatea pentagoanelor de a acoperi complet un plan.

Fig. 4.7. Rețelele A. Bravais.

O definiție analogă se poate da pentru celula de tip *A*.

O celulă centrată intern se notează *I*. O celulă cuadruplu primitivă se notează cu *F* și este centrată pe toate fețele.

În celula cubică *F* punctele rețelei se găsesc în centrele fețelor și în vîrfurile cubului celulei unitare (cub cu fețe centrate). Cele șase puncte de pe centrul fețelor aparțin la cîte două cuburi, deci $6/2=3$ pe cub. La acestea se adaugă cele din vîrf și reprezintă $8/8=1$ punct de cub. Deci această rețea este cuadruplu primitivă.

Tipurile de rețele Bravais se împart în cele 7 sisteme cristaline conform tabelului 4.3.

E. S. F e d o r o v (1884) și A. S c h ö e n f l i e s (1891) studiind simetriile posibile la așezarea atomilor sau grupelor de atomi în motivul re-

Tabelul 4.3

Clasificarea rețelelor Bravais

Sistem	Notație	Poziție	Sistem	Notație	Poziție
Triclinic	*P*	1	Hexagonal	*P*	8
Monoclinic	*P*	2	Romboedric	*R*	9
	C(sau *A*)	3	Tetragonal	*P*	10
Ortorombic	*P*	4		*I*	11
	C(*B* sau *A*)	5	Cubic	*P*	12
	I	6		*I*	13
	F	7		*F*	14

petat periodic în rețea și combinîndu-le cu elementele de simetrie simple și complexe ale poliedrelor cristaline în limitele legii lui Haüy, au stabilit 230 simetrii posibile care au fost numite *grupuri spațiale*. În acest caz elementele de simetrie considerate nu mai sînt concurente într-un punct, ci sînt distribuite în anumite puncte din spațiul rețelei. Elementele de simetrie ale grupurilor spațiale sînt cele studiate în cristalografia morfologică, la care se adaugă altele microscopice (plane de alunecare și axele helicoidale). Acestea ultime nu apar în simetria morfologică ci numai în simetria grupurilor spațiale.

Grupele spațiale se construiesc din grupurile punctuale, prin înlocuirea axelor de rotație cu axe helicoidale și prin înlocuirea planelor simple de reflexie cu planuri alunecătoare.

Celulele elementare care generează *rețele Bravais* ale unui sistem cristalografic sînt aceleași pentru toate grupurile punctuale ale sistemului respectiv. Cînd un sistem cristalografic are mai multe celule elementare, rezultă că la aceeași simetrie și la aceeași formă morfologică externă pot corespunde celule elementare diferite. Celulele elementare care generează rețelele Bravais respective au aceleași elemente de simetrie ca grupul punctual holoedric al sistemului respectiv.

Așezarea atomilor în cristal poate să mențină simetria celulei elementare sau poate să o schimbe. Schimbarea se face prin reducerea simetriei corespunzător grupurilor punctuale meriedrice ale sistemului cristalografic respectiv, iar pe de altă parte prin înlocuirea total sau în parte, în simetria fiecărui grup punctual, a elementelor de simetrie identice celor morfologice cu elemente de simetrie microscopică.

4.3. Topologia poliedrelor și a rețelelor cristaline [2]

Tipurile posibile de structuri ale unei molecule sau unui cristal care conține un anumit număr de atomi cu proprietăți de conexiune cunoscute ar trebui cunoscut a priori.

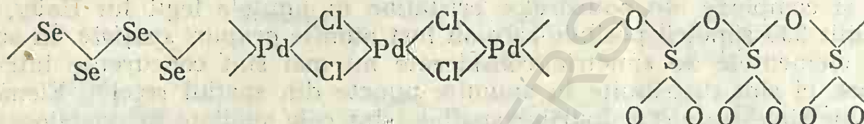
Structurile existente s-ar putea compara cu structurile posibile (geometrice și topologie) spre a obține concluzii generale.

În consecință vom analiza modul în care un sistem de puncte se pot lega pentru a forma sisteme finite sau infinite și modul în care anumite poliedre se pot lega spre a forma sisteme infinite mono-, bi- sau tridimensionale.

Orice unitate complexă în care atomii sînt considerați ca puncte poate fi analizată din punct de vedere al legăturilor sau, altfel spus, al conexiunilor. Se poate deduce cu cîte puncte (p) de același fel este legat fiecare punct. Pentru sistemele simple conexiunea este aceeași pentru toate punctele.

Astfel, dacă p este unu, se poate forma numai o pereche de puncte legate. Acest tip de puncte simple legate nu poate contribui la extinderea rețelei.

Dacă p este egal cu doi se pot forma numai cicluri închise și lanțuri infinite. Unitatea care se repetă poate fi un atom simplu sau o grupă de atomi. De exemplu:



În primul caz se repetă atomul de selen, în al doilea grupa $PdCl_2$ și în al treilea grupa SO_3.

Cînd conexiunea p este egală sau mai mare decît trei, se pot forma grupe finite (poliedre) sau rețele mono-, bi- sau tridimensionale.

Menținînd ideea că toate punctele trebuie să aibă aceeași conexiune se obțin concluziile sistematizate în tabelul 4.4. Se observă că nu există poliedre cu toate vîrfurile hexaconectate și că există numai o rețea plană hexaconectată.

Tabelul 4.4

Conexiune și tip de rețea

Conexiune p	Poliedre	Rețele infinite	
		Plane	Tridimensionale
3	↑	↑	↑
4			
5	↓		
6		una ↓	
7			↓

Relațiile topologice sînt bine ilustrate de elementele clor, sulf, fosfor și siliciu din figura 4.8. Numărul de legături formate este 8-N, unde N este numărul grupei din sistemul periodic.

Pentru poliedrele regulate L. Euler (1758) a stabilit relația:

$$V+F=L+2$$

unde V este numărul vîrfurilor, F al fețelor și L al laturilor. Din această ecuație se pot deduce altele referitoare la tipurile speciale de poliedre.

Să luăm în considerare, în primul rînd, poliedre cu toate fețele de același fel, adică poliedre cu fețe regulate. Dacă trei laturi se întîlnesc

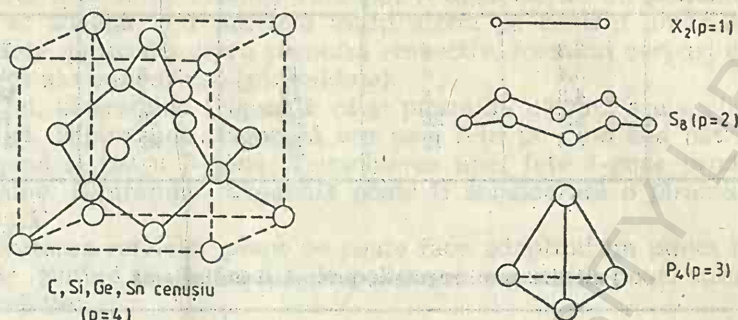


Fig. 4.8. Conexiunea unor atomi.

în fiecare vîrf (poliedru cu conexiunea trei) și F_L este numărul fețelor cu L laturi (sau vîrfuri), se poate scrie relația [3]:

$$3F_3+2F_4+F_5\pm 0F_6-F_7-2F_8-\ldots=12$$

din care rezultă că dacă toate fețele sînt de același fel ele trebuie să fie trigone, tetragone sau pentagone și numărul acestor fețe trebuie să fie respectiv 4, 6 și 12.

Pentru poliedre cu conexiune 4 și 5 ecuațiile corespunzătoare sînt:

$$2F_3\pm 0F_4-2F_5-4F_6-\ldots=16$$

$$F_3-2F_4-5F_5-8F_6-\ldots=20$$

Soluțiile acestor două ecuații sînt: pentru conexiunea 4 : $F_3=8$, pentru conexiunea 5 : $F_3=20$.

Pentru poliedrele cu conexiune 6 coeficientul lui F_3 este zero și toți ceilalți coeficienți au valori negative. Urmează că nu există poliedru convex simplu cu șase laturi care se întîlnesc în fiecare vîrf. Din soluțiile de mai sus se deduce existența a numai cinci poliedre, concluzie pur topologică, cu fețe regulate: tetraedru, cub, dodecaedru pentagonal, octaedru și icosaedru. Simbolul (n, p) sau (n^p) descrie poliedre cu p fețe n-gone care se întîlnesc în fiecare vîrf. Se observă că sînt unele relații de reciprocitate cu același număr de laturi dar cu numărul de fețe și vîrfuri interschimbate (tabelul 4.5). Cubul este reciprocul unui octaedru, iar icosaedrul este reciprocul unui dodecaedru.

Toate aceste poliedre regulate se întîlnesc în chimie anorganică structurală.

Poliedrele regulate au vîrfurile echivalente (isogonale) și fețele de același fel (isoedrice). Admițînd prima condiție și permițînd existența unor fețe poligonale regulate de mai multe feluri se obțin poliedre semiregulate (Archimedeane). Acestea sînt prezentate în tabelul 4.6 (primele 13). Ele se obțin din corpurile regulate prin trunchiere.

Tabelul 4.5

Poliedre regulate

Poliedru	n.p.	Vîrfuri	Laturi	Fețe	Unghi diedru
Tetraedru	3,3	4	6	4	70°32′
Octaedru	3,4	6	12	8	109°28′
Cub	4,3	8	12	6	90°
Dodecaedru	5,3	20	30	12	116°34′
Icosaedru	3,5	12	30	20	138°12′

Tabelul 4.6

Poliedre semi-regulate, prismă și antiprismă

Nr. crt.	Simbol	Nume	Număr		
			Fețe	Vîrfuri	Laturi
1	$3, 6^2$	Tetraedru trunchiat	8	12	18
2	$3, 8^2$	Cub trunchiat	14	24	36
3	$4, 6^2$	Octaedru trunchiat	14	24	36
4	$3^2, 4^2$	Cub octaedru	14	12	24
5	$4, 6, 8$	Cub octaedru trunchiat	26	48	72
6	$3, 4^3$	Rombicuboctaedru	26	24	48
7	$3^4, 4$	Cub cirn	38	24	60
8	$3, 10^2$	Dodecaedru trunchiat	32	60	90
9	$3^2, 5^2$	Icosidodecaedru	32	30	60
10	$5, 6^2$	Icosaedru trunchiat	32	60	90
11	$4, 6, 10$	Icosidodecaedru trunchiat	62	120	180
12	$3, 4, 5, 4$	Rombicosidodecaedru	62	60	120
13	$3^4, 5$	Dodecaedru cirn	92	60	150
14	$n, 4^2$	Prismă regulată	$n+2$	$2n$	$3n$
15	$n, 3^3$	Antiprismă regulată	$2n+2$	$2n$	$4n$

Seturile de corpuri reciproce din tabel au fost descrise de Catalan (1865).

Din relația lui Euler se pot deduce expresii pentru poliedre cu un număr anumit de vîrfuri sau fețe. De exemplu pentru coordinația opt sînt necesare poliedre cu opt vîrfuri. Acestea trebuie să satisfacă relația:

$$\Sigma(L-2)F_L=12$$

adică:

$$F_3+2F_4+3F_5+4F_6+5F_7=12.$$

Există următoarele soluții: $F_3=12$ (dodecaedrul triunghiular cu 18 laturi), $F_3=8$, $F_4=2$ (antiprismă pătratică, cu 16 laturi), $F_3=4$, $F_4=4$ (corp cu 14 laturi) și $F_4=6$ (cub cu 12 laturi).

Pe de altă parte am putea fi interesați să cunoaștem poliedrele cu 8 fețe de exemplu. Acestea trebuie să satisfacă ecuația:

$$V_3+2V_4+3V_5+4V_6+5V_7=12$$

unde V_p este numărul de vîrfuri cu conexiunea p. Octaedrul regulat are $V_4=6$. Printre numeroasele poliedre cu 8 fețe sînt tetraedrul trunchiat, prisma hexagonală și poliedrul $V_3=12$ care are $F_4=F_5=4$. Acesta este reciprocul dodecaedrului triunghiular.

Există o serie de cristale care pot fi descrise de un poliedru regulat la care se adaugă unu sau mai mulți atomi pe centrul uneia sau a mai multor fețe, puțin deasupra planului respectiv, formînd corpuri extinse pe unele fețe ale poliedrului (piramidate).

Astfel, bipiramida trigonală ca și piramida pătrată are același număr de vîrfuri. Bipiramida trigonală are șase fețe pe cînd cea pătrată are o față 4-gonă și patru 3-gone. Trunchierea unei fețe 4-gone produce două fețe 3-gone. Bipiramida trigonală poate fi considerată o piramidă monopiramidată.

Discutarea rețelelor plane se poate face adoptînd un punct de vedere topologic. Notînd cu ϕ_n fracția de poligoane n-gone se poate stabili următoarea relație:

$$3\phi_3+4\phi_4+5\phi_5+6\phi_6+7\phi_7+8\phi_8+\ldots+n\phi_n=6$$

pentru conexiunea trei. Această relație este egală cu 4 pentru conexiunea patru, este egală cu 10/3 pentru conexiunea cinci și este egală cu 3 pentru conexiunea șase.

Există trei soluții speciale pentru rețele plane în care toate poligoanele au același număr de laturi și același număr de linii care se întîlnesc în același punct: $\phi_6=1$ pentru conexiunea trei; $\phi_4=1$ pentru conexiunea patru și $\phi_3=1$ pentru conexiunea șase. Acestea sînt ilustrate în figura 4.9. Este evident că nu sînt posibile rețele plane cu mai mult de șase linii concurente în fiecare punct.

Pentru rețele cu conexiunea trei, patru și cinci există alte soluții, corespunzînd combinării unor poligoane de două tipuri. De exemplu cele mai simple soluții pentru rețele cu conexiunea trei sînt: $\phi_5=\phi_7=1/2$, $\phi_4=\phi_8=1/2$ și $\phi_3=\phi_9=1/2$. Una din aceste soluții este ilustrată în figura 4.10.

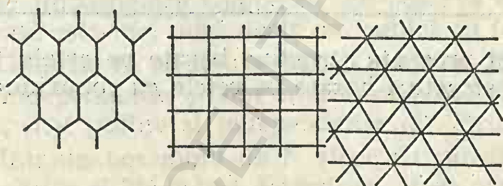


Fig. 4.9. Rețele plane cu conexiune trei, patru și șase.

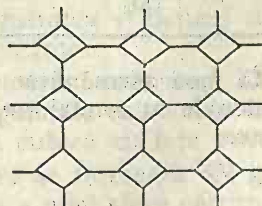


Fig. 4.10. Rețea plană semiregulată. Conexiune 3, $\Phi_4=\Phi_8=\frac{1}{2}$.

Pentru a obține o relație generală, în cazul în care rețeaua plană conține conexiuni trei și patru este necesar să precizăm proporția celor două tipuri de conexiuni. Dacă notăm cu R raportul dintre conexiunile trei și patru de puncte, atunci pentru un sistem N de puncte, numărul de legături este $N(3R+4)/2(R+1)$. Ca și pentru relațiile de mai sus, se poate obține ecuația:

$$\Sigma_n\phi_n=2(3R+4)/(R+2)$$

Valoarea $\Sigma_n \phi_n$ variază de la 6 cînd $R=\infty$, la 4 cînd $R=0$ și are valoarea specială 5 cînd raportul între punctele cu conexiune trei și cele cu conexiune patru este 2 : 1. O soluție specială pentru ecuația $\Sigma_n \phi_n=5$ este $\phi_5=1$ corespunzînd la rețele pentagonale.

Două rețele plane pentagonale se observă în figura 4.11.

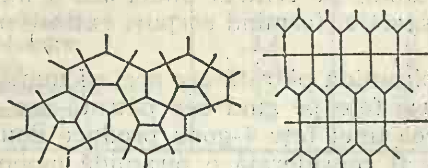


Fig. 4.11. Rețele plane pentagonale.

În discuția anterioară s-a ținut seamă de proporția poligoanelor de diferite feluri. Se pot introduce și alte restricții. Una dintre acestea se referă la aranjarea poligoanelor unul față de celălalt. Altă restricție ar consta în faptul ca poligoanele să nu mai fie regulate dar să păstreze un anumit aranjament relativ.

Nu există ecuații pentru rețelele tridimensionale analoge celor pentru poliedre și plane. Sînt necesare deci alte considerații.

Cele discutate mai sus sînt susținute de un număr mare de compuși din chimia anorganică. Pentru a ilustra diversitatea mare a structurilor posibile se prezintă, în tabelul 4.7, compuși cu structuri stratificate bazate pe rețea hexagonală simplă.

Tabelul 4.7

Combinații cu structură stratificată hexagonală simplă

Tip	Exemple
A	C (grafit), As, Sb, Bi, P (negru), $CaSi_2$, AlB_2, $B(OH)_3$
AB	BN, GeS, SnS, $(H_3O)^+(Cl)^-$, $(H_3O)^+(ClO_4)^-$, $Ag[S_3(CH_2)_3]ClO_4$, $(H_3O)^+(NO_3)^-$
A_2X_3	As_2O_3, As_2S_3, $Na[H_3(SeO_3)_2]$
A_2X_5	P_2O_5, $Li_2(Si_2O_5)$, $Rb(Be_2F_5)$
AX_3	YCl_3, BiI_3, $Al(OH)_3$
AX_4	ThI_4

În mod asemănător se pot prezenta structuri bazate pe rețele tridimensionale cu conexiune trei, structuri bazate pe rețele cu conexiune patru etc.

4.4. Împachetarea compactă a sferelor

Structuri cu numere de coordinație mici se formează numai cînd există legături dirijate puternice între atomi. Spațiul ocupat de atomi în acest caz este mic în raport cu spațiul total la dispoziție.

În cazul legăturilor nedirijate în spațiu, structurile compușilor respectivi se pot discuta considerînd ionii, atomii sau moleculele ca sfere incompresibile și luînd în considerare modul lor de împachetare.

Orice aranjament de sfere în care fiecare sferă este în contact cel puțin cu trei sfere poate fi descris ca o împachetare a sferelor. Sfere egale

pot fi, de pildă, plasate în punctele unor rețele cu conexiune trei sau patru. În acest caz densitatea împachetării, adică fracțiunea din spațiul total ocupată de sfere este mică. Abia de la numărul de coordinație șase în sus densitatea împachetării crește (tabelul 4.8).

Împachetarea hexacoordinată constă din aranjarea sferelor în vîrfurile unui cub. Fiecare sferă este în contact cu șase sfere din vîrfurile unor octaedri. Numărul de coordinație mic și densitatea mică a acestei structuri o face instabilă pentru multe metale.

Împachetarea hexagonală simplă cu număr de coordinație opt prezintă o mică importanță. Un aranjament mai dens constă în plasarea sferelor în vîrfurile cubului și în centrul său într-o structură cubică centrată. Sferele sînt în contact pe diagonalele cubului. Deși o sferă din centru este în contact direct numai cu opt sfere, următoarea vecinătate de sfere constă din șase sfere la o distanță cu numai 15% mai mare decît prima. Aceste șase sfere se găsesc în centrul celor șase cuburi cu care se extinde după fețe primul cub. Cei șase vecini sînt aranjați octaedric.

Tabelul 4.8

Densitatea de împachetare a sferelor

Număr de coordinație	Nume	Densitate
6	Cubic	0,5236
8	Hexagonal	0,6046
8	Cubic centrat	0,6802
10	Tetragonal centrat	0,6981
12	Împachetări compacte	0,7405

Comprimînd două sfere din octaedru după direcția verticală la distanță de centrul cubului egală cu a vecinilor din vîrf se obține coordinația 10.

Comprimînd celelalte patru sfere din planul ecuatorial al octaedrului la distanța menționată se obține coordinația 12. Acest ultim caz este deosebit de important pentru structura unor metale. Pe lîngă coordinația 12, densitatea acestei structuri (cubică cu fețe centrate) este 0,7405, fiind un tip de împachetare compactă. Se observă că densitatea structurii cubice centrate este mai mică decît cea cubică cu fețe centrate.

Golurile în structura cubică centrată sînt tetraedri deformați. Ele nu sînt independente și sînt mai numeroase decît golurile octaedrice deformate, mai puține și independente din structura cubică cu fețe centrate.

Într-un ansamblu de N sfere cu raza unitară se formează $6N$ goluri tetraedrice și $3N$ goluri octaedrice. Raza maximă a unei sfere pătrunsă în interstiții este în primul caz 0,291 și în al doilea 0,135.

Cu toate că împachetarea este mai mică în cazul cubului centrat, structuri interstițiale s-au găsit numai pentru structurile cubice cu fețe centrate.

Împachetarea compactă de sfere egale a fost analizată de B a r l o w (1883), M i n k o w s k i et al. Se obișnuiește să se construiască această împachetare, aranjînd sferele într-un plan, astfel ca fiecare sferă să fie în contact cu șase sfere. Pături de astfel de sfere ar putea fi suprapuse astfel ca fiecare sferă din stratul al doilea să intre între trei sfere din primul și ar rezulta numărul de coordinație 12. Unind centrele sferelor rezultă tetraedri care ar fi legați prin fețe. Nu este însă posibil să împachetăm

tetraedri, spre a umple spațiul, din cauză că unghiul diedru al unui tetraedru regulat (70°32′) nu este un submultiplu al lui 360°.

Să considerăm un strat de sfere în care o sferă este în contact cu șase sfere (fig. 4.12). Dacă secvența straturilor este *AAA*, adică păturile cad vertical una peste alta, rezultă o împachetare simplă hexagonală cu numărul de coordinație opt.

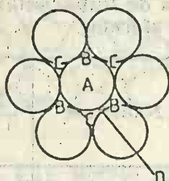


Fig. 4.12. Suprapunerea straturilor de sfere compacte.

Cînd astfel de pături se suprapun paralel una peste alta, numărul de contacte pe fiecare parte va fi 1, 2 sau 3 dacă centrul sferelor din păturile adiacente cade deasupra sau dedesubtul punctelor *A*, *D* sau *B* (sau *C*) respectiv. Aceste suprapuneri se notează ca pături *A*, *D*, *B* sau *C*.

Număr de coordinație zece poate apărea în două feluri: a) printr-un contact *D* cu ambele fețe adiacente (6+2+2) și b) printr-un contact de tip *A* pe o parte și altul de tip *B* (sau *C*) pe cealaltă (6+1+3).

Succesiunea *ADAD* determină o rețea centrală tetragonală cu număr de coordinație zece (6+2+2). Același număr de coordinație se obține la succesiunile *AABBAABB* ... și *AABBAACC* ... Prima este hexagonal compactă, a doua cubică compactă.

Numărul de coordinație 12 se obține la succesiunile *ABAB* ... și *ABCABC* ... Secvența *ABC* este numită *cubică compactă* (cubică cu fețe centrate), iar secvența *AB* ... este numită *hexagonal compactă* (două prisme trigonale cu hexagon în planul ecuatorial).

Metalele nu cristalizează în rețea simplă hexagonală *AAA* din cauză că o deplasare relativ mică a păturilor duce la structuri cu coordinația zece și 12, mai compacte. Structurile (6+2+2) se observă la cîteva siliciuri ($MoSi_2$, $CrSi_2$, $TiSi_2$), însă celelalte adoptă structuri compacte.

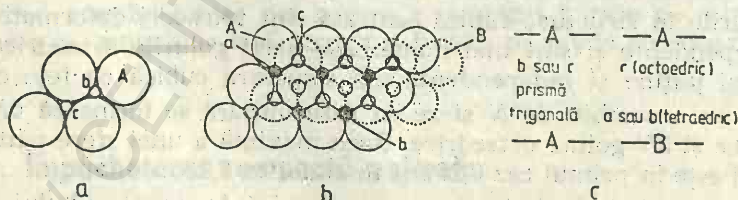


Fig. 4.13. Goluri în secvență *AA* de prismă trigonală (*a*); goluri tetraedrice ○ și octaedrice ● între păturile *AB* (*b*).

Marea importanță a structurilor compacte constă în faptul că în multe halogenuri, oxizi și sulfuri, anionii sînt voluminoși și ionii metalici ocupă interstiții între straturile compacte ale anionilor. Într-un alt grup mare de compuși, borurile, carburile, azoturile interstițiale, nemetalul ocupă interstiții din structurile compacte ale atomilor metalici.

Interstițiile din planele păturilor compacte pot fi investigate considerîndu-le goluri mici înconjurate de grupe triunghiulare din păturile com-

pacte. Trei feluri de interstiţii pot fi puse în evidenţă cu ajutorul figurii 4.13. Tipurile de goluri rezultă din schemele figurii 4.13, *c*.

Numărul de goluri precum şi raza sferei interstiţiale sînt date în tabelul 4.9, pentru un ansamblu de *N* sfere. Deci între o succesiune de pă-

Tabelul 4.9

Goluri în împachetări diferite

Împachetare	Tip de gol	Număr	Raza sferei interstiţiale
Hexagonală	Prismă trigonală	2N	0,528
Împachetare compactă	Tetraedric	2N	0,225
	Octaedric	N	0,414

turi *AA* este un număr dublu de goluri prismatice faţă de cele octaedrice, dintre o secvenţă de pături *AB*.

O nomenclatură pentru structuri compacte se introduce astfel: o pătură se notează cu *h* dacă cele două pături vecine sînt de acelaşi tip (adică ambele *A*, ambele *B* sau ambele *C*) şi cu *c* dacă sînt diferite. O împachetare hexagonal compactă se notează simplu cu *h* (adică *hhh* . . .) şi una cubic compactă cu *c*.

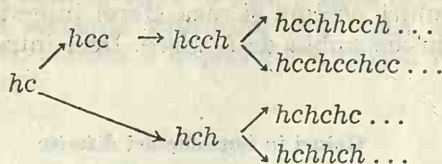
O secvenţă mai complexă cuprinde şi pe *h* şi pe *c*. Poliedrele de coordinaţie în păturile de tip *h* şi de tip *c* sînt diferite, astfel încît orice secvenţă are în mod necesar două tipuri de sfere neechivalente care diferă prin aranjamentul celor mai apropiaţi vecini. Dacă avem numai două feluri de sfere neechivalente, trebuie să ne asigurăm ca toate sferele din păturile *h* să aibă un aranjament identic al vecinilor mai îndepărtaţi şi similar pentru păturile *c*, adică în secvenţa de pături *h* şi *c* de fiecare parte a unui *h* (sau *c*) păturile trebuie să fie totdeauna aceleaşi.

Începînd cu secvenţa *hc* va trebui să adăugăm *c* sau *h*. Dacă se adaugă *c* spre a obţine *hcc*, pătura centrală *c* este înconjurată de *h* şi de *c*. A doua pătură *c* trebuie să fie înconjurată în acelaşi mod şi deci următorul simbol este h. Adăugarea celui de al treilea simbol *c* decide alegerea lui *h* (al patrulea). Se obţine *hcch*.

Apoi se poate adăuga fie *h*, fie *c*. În primul caz avem *hcchh* care fixează vecinătatea unei pături *h* (al patrulea simbol fie *c*, fie *h*). Aceasta înseamnă că următorul simbol adăugat trebuie să fie *c* şi fiindcă *c* trebuie să aibă vecin pe *h* şi *c*, aceasta înseamnă că următoarea pătură este *c*. Este uşor de verificat că secvenţa devine *hhcc*. Se verifică analog că dacă al cincilea simbol este *c* se obţine secvenţa *hcc*.

Dacă în loc să adăugăm pe *c* la prima secvenţă *hc* se adaugă *h* aceasta nu decide care este al patrulea simbol adăugat şi apar două posibilităţi

— *hc* și *hhc*. Se poate arăta în acest mod că sînt posibile numai patru secvențe pentru două tipuri de sfere neechivalente:



Un simbol de tipul *h, c, hc* etc., evident nu indică numărul de pături după care secvența se repetă. Numărul este 2 pentru *h* (*AB . . .*), trei pentru *c* (*ABC . . .*) și patru pentru *hc* (*ABCB*). Începînd arbitrar cu *AB* și continuînd cu secvența păturilor se obține:

hchchc	*hcchcchcc*
(B) *ABCBAB . . .*	(B) *ABCACBAB . . .*
Repetiție după patru pături	Repetiție după șase pături

unde (B) reprezintă tipul contactelor (v. pag. 282).

Secvențele din tabelul 4.10 sînt cele mai frecvente găsite în cristale. Numărul de secvențe diferite care se repetă în 12 sau mai multe pături este foarte mare dacă nu se fac precizări pentru numărul de sfere neechivalente (tabelul 4.11). Numai pentru 2, 3, 4 și 5 pături, în unitatea de repetiție există numai o singură secvență.

Tabelul 4.10

Impachetare compactă de sfere

Număr de sfere neechivalente	Simbol	Număr de pături în unitatea de repetiție
1	*h*	2
1	*c*	3
2	*hc*	4
2	*hcc*	6
2	*chh*	9
2	*cchh*	12

Tabelul 4.11

Număr de secvențe diferite ale sferelor împachetate compact

Număr de pături în unitatea de repetiție	Număr de secvențe diferite
2	1
3	1
4	1
5	1
6	2
7	3
8	6
9	7
10	16
11	21
12	43

Exemple simple de împachetare compactă se referă la structurile cristaline ale metalelor, sau ale gazelor nobile. În acest caz sferele sînt de același fel (*hc:* La, Pr, Nd, Am și *chh:* Sm).

În acest caz moleculele trebuie să fie sferice sau să devină sferice prin rotație sau orientare statistică.

Gazele nobile, H_2, HCl, H_2S și CH_4 sînt cristale moleculare cu împachetare compactă.

Marea importanță a structurilor compacte constă în faptul că anionii din multe halogenuri, oxizi și sulfuri sînt împachetați compact, cu atomul metalic în interstiții tetraedrice (număr dublu decît numărul sferelor) și octaedrice (același număr cu al sferelor). Cîteva exemple de succesiuni ale unor pături compacte mai complexe sînt date în tabelul 4.12.

Tabelul 4.12

Secvențe de pături compacte

Număr de pături în unitatea de repetiție	Simbol	Pături compacte de X	Pături compacte de AX_3
4	*hc*	$HgBr_2$	
5	*hhccc*		$Ba_5Ta_4O_{15}$
6	*hcc*		$CsMnF_3$
			$BaTiO_3$
8	*ccch*		$Sr_4Re_2SrO_{12}$
9	*chh*	Sm	$BaRuO_3$
10	*chhch*	Ti_4S_5	
12	*cchh*	Fe_3S_4	

Deoarece golurile tetraedrice sînt în număr dublu față de numărul sferelor, dacă se ocupă toate golurile tetraedrice, rezultă o structură M_2X. Într-o împachetare compactă cubică structura M_2X de tip anti-fluorină este formată din atomi X înconjurați de opt atomi M din vîrfurile cubului. Există însă un număr mare de cristale în care se ocupă numai o fracțiune din golurile tetraedrice. Aceste structuri sînt realizate de un număr foarte diferit de substanțe (tabelul 4.13).

Tabelul 4.13

Structuri tetraedrice împachetate compact

Fracțiunea de goluri ocupate	Succesiunea păturilor compacte		Formula	N.C. MX
	AB...	ABC...		
Toate		Li_2O	M_2X	4 : 8
3/4		Sb_4O_6	M_3X_2	4 : 6
1/2	ZnS	ZnS	MX	4 : 4
3/8	Al_2ZnS_4	Cu_2HgI_4	M_3X_4	
1/3	β-Ga_2S_3	γ-Ga_2S_3	M_2X_3	
1/4	β-$ZnCl_2$	HgI_2	MX_2	4 : 2
1/6	Al_2Br_6	In_2I_6	MX_3	
1/8	$SnBr_4$	SnI_4	MX_4	4 : 1

Ocuparea golurilor octaedrice din straturile compacte permite explicarea particularităților unui număr mare de compuși. Apar cu această ocazie toate tipurile de rețele: monodimensionale (*1D*, lanțuri), bidimensionale (*2D*, straturi) și tridimensionale (*3D*) alături de o serie de structuri moleculare (tabelul 4.14).

Tabelul 4.14

Structuri compacte octaedrice

Fracțiunea de goluri octaedrice ocupate	Succesiunea păturilor		Formulă	N.C.
	AB...	ABC...		
Toate	NiAs	NaCl	MX	6 : 6
2/3	α-Al_2O_3		M_2X_3	6 : 4
1/2	CdI_2(2D)	CdI_2(2D)	MX_2	6 : 3
	Rutil (3D)	Anatas (3D)	MX_2	6 : 3
1/3	ZrI_3(1D) BiI_3(2D) RhF_3(3D)		MX_3	6 : 2
1/4	α-NbI_4(1D)	NbF_4(2D)	MX_4	$6:\frac{2}{1}$
1/5	Nb_2Cl_{10} (mol)	U_2Cl_{10} (mol) UF_5(1D)	} MX_5	$6:\frac{2}{1}$
1/6	α-WCl_6		MX_6	6 : 1

O anumită compoziție se poate prezenta sub forma unei diagrame în care o anumită fracțiune din numărul total de goluri de un anumit tip este ocupat.

CdI_2(h) $CdCl_2$(c)	$CaCl_2$(h)	ε-Fe_2N(h)	$Cu_2(OH)_3Cl$(c)
1	1/2	1/3	1/4
0	1/2	2/3	3/4
1	1/2	1/3	1/4
0	1/2	2/3	3/4

Fig. 4.14. Ocuparea golurilor pentru compoziția MX_2.

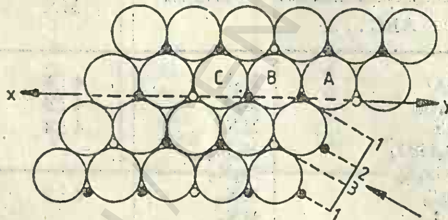


Fig. 4.15. Model de ocupare a golurilor octaedrice.

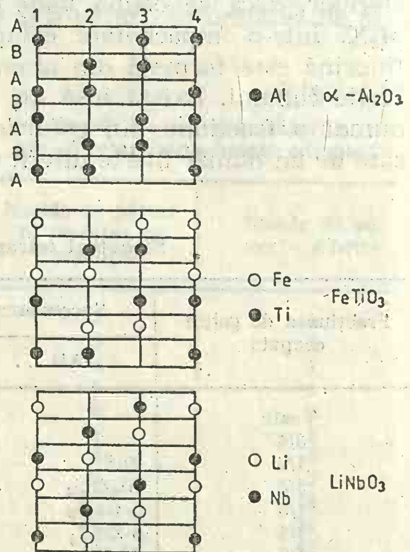


Fig. 4.16. Elevații ale structurilor hexagonal compacte.

Astfel, compoziția MX_2 se poate realiza ocupînd toate golurile dintre straturi alternante compacte, jumătate din goluri dintre perechi de straturi sau alternativ o treime și două treimi și o pătrime și trei pătrimi din golurile dintre perechi succesive de straturi și desigur în mod și mai complex (fig. 4.14).

Se poate arăta că un sistem bidimensional de compoziție M_2X_3 nu este posibil dacă M trebuie să fie tetracoordinat și X hexacoordinat. Acesta este un exemplu special al unor limitări topologice mai generale.

Descrierea unor structuri se poate face și pe o altă cale. Pentru a descrie structura α-Al_2O_3 să imaginăm o pătură compactă de sfere și să ocupăm golurile octaedrice cu sfere mai mici de două feluri. Din numărul mare de posibilități să prezentăm un model în care atomii mai mici (cercuri mici pline) ocupă 2/3 din golurile octaedrice, iar ceilalți atomi mici (cercuri mici goale) ocupă o treime din golurile octaedrice (fig. 4.15). Pentru o reprezentare a structurilor compacte se dă o elevație (fig. 4.16) a structurii privită din direcția săgeții din figura 4.15, într-un plan de proiecție perpendicular pe planul hîrtiei pe care o intersectează în direcția *xy*. În corindon (α-Al_2O_3) atomii de Al sînt reprezentați de cercurile pline, în fig. 4.15. Ocuparea cercurilor mici goale furnizează structura hexagonal compactă a RhF_3.

Dacă pozițiile ocupate între o anumită pereche de pături sînt 1 și 2 (și toate cele echivalente, adică toate cercurile negre), atunci pozițiile

Tabelul 4.15

Reprezentarea structurilor compacte prin poliedre

	N.C. al lui X împachetat compact	Vîrfuri ocupate	Structură MX_n
Hexagonal compacte	6	1, 2, 3, 4, 5, 6	NiAs
	4	2, 3, 4, 5	α-Al_2O_3
	3	2, 4, 5	$CaCl_2$
		4, 5, 6	CdI_2
	2	2, 5	RhF_3
		2, 6	ZrI_3
		5, 6	BiI_3
Cubică compactă	6	1, 2, 3, 4, 5, 6	NaCl
	4	2, 4, 5, 6	Sc_2S_3
	3	4, 5, 6	$CdCl_2$
		1, 4, 6	TiO_2 (anatas)
	2	4, 6	YCl_3
		1, 6	ReO_3

ocupate între perechi succesive de pături (hexagonal compacte) sînt 2 și 3, 3 și 1 și așa mai departe.

Elevațiile prezentate în figura 4.16 prezintă ambele secvențe și modelul golurilor ocupate de atomii metalici. Alte structuri, $FeTiO_3$ și $LiNbO_3$, sînt suprastructuri ale corindonului.

Structurile cristalelor pot fi descrise ca o coordinație de poliedre MX_n. Fiecare atom din structură este reprezentat ca un poliedru și întreaga structură se reprezintă ca un ansamblu de poliedre de unu sau mai multe feluri care umple spațiul.

Pentru a se preciza acest mod de prezentare a structurii cristalelor se redă tabelul 4.15, din care se pot trage concluzii în acest sens.

Este posibil ca o substanță de tip AX_3 să formeze două straturi fără atomi A adiacenți. Structura unor halogenuri și oxizi complecși de tip $A_xB_yX_{3x}$ se explică pe această bază. Păturile se pot organiza astfel ca între ele să apară goluri octaedrice în număr egal cu atomii A din structură. Dacă toate golurile sînt ocupate rezultă o compoziție ABX_3, dacă sînt ocupate numai 2/3 compoziția este $A_3B_2X_9$ și dacă este ocupată 1/2 din pozițiile B atunci rezultă compoziția A_2BX_6. Secvența păturilor AX_3 împachetate compact poate fi marcată cu $h(K_2GeF_6)$, $c(K_2PtCl_6$, $hc(K_2MnF_6)$, $hcc(CsMnF_3)$.

4.5. Structuri tetraedrice și octaedrice

Cele mai importante structuri care pot fi constituite din tetraedri și octaedri și care se împerechează prin vîrfuri, laturi sau fețe sau prin combinarea acestora, se vor prezenta în cele ce urmează.

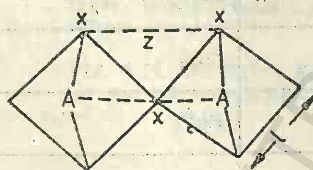


Fig. 4.17. Legarea poliedrelor AX_4 și AX_6 printr-un X.

Analizînd unghiul A—X—A cînd atomul X leagă doi tetraedri sau octaedri regulați (fig. 4.17) se obțin concluziile din tabelul 4.16. Valoarea minimă se obține în cazul în care x nu este mai mic decît l (distanța x—x). Din unghiuri se poate calcula distanța între centrele poliedrelor A—A (tabelul 4.17). Se poate observa scăderea distanței A—A cînd poliedrele se unesc prin laturi și fețe. Legarea prin fețe a tetraedrilor nu are loc, iar în cazul octaedrilor se observă într-un număr mic de cazuri. Dacă se admite că distanța între atomii X nu este mai mică decît lun-

Tabelul 4.16

Unghiuri A—X—A

Poliedru	Legare prin				
	Fețe	Laturi		Vîrfuri	
		Min.	Max.	Min.	Max.
Tetraedru	39°	65°58′	70,5°	102°16′	180°
Octaedru	70,5°	90°		131°48′	180°

Tabelul 4.17

Distanța A—A

	Unități X—X			Unități A—X		
	Vîrfuri	Laturi	Fețe	Vîrfuri	Laturi	Fețe
Tetraedrei	1,22	0,71	0,41	2,00	1,16	0,67
Octaedrei	1,41	1,00	0,82	2,00	1,41	1,16

Tabelul 4.18

Structuri tetraedrice

Element comun	Formulă	Tip de complex	Exemplu
Vîrf 1	A_2X_7	Moleculă, ion	Cl_2O_7, $S_2O_7^{2-}$
2	$(AX_3)_n$	Moleculă ciclică Lanț infinit	S_3O_9, $(PNCl_2)_n$ $(SO_3)_n$, $(PO_3)_n^{n-}$
3	$(A_2X_5)_n$	Poliedru finit Lanț dublu Straturi Structură 3*D*	P_4O_{10} $Al(AlSiO_5)$ P_2O_5 P_2O_5
4	$(AX_2)_n$	Straturi Straturi duble Structură 3*D*	HgI_2 $CaSi_2Al_2O_8$ SiO_2, GeS_2
3	$(AX_2)_n$	Pătură infinită	AlOCl, GaOCl
Laturi 1	A_2X_6	Dimer	Al_2Cl_6, Fe_2Cl_6
2	$(AX_2)_n$	Lanț infinit	$BeCl_2$, SiS_2
3	$(A_2X_3)_n$	Lanț dublu infinit	$CsCu_2Cl_3$
4	$(AX)_n$	Pătură infinită	LiOH
6	$(A_2X)_n$	Structură 3*D*	Li_2O
Vîrfuri+laturi	$(AX)_n$	Pătură dublă	La_2O_3
Idem	$(AX)_n$	Structură 3*D*	β-BeO

gimea laturii poliedrului, numărul maxim de tetraedri regulați care se pot uni într-un punct este opt, iar numărul maxim de octaedri regulați care se pot uni într-un punct este șase. Acestea sînt, desigur, numărul de goluri tetraedrice și octaedrice care înconjoară o sferă dintr-un aranjament compact de sfere. Cele mai numeroase și mai importante structuri tetraedrice sînt cele în care tetraedrii se leagă numai prin vîrfuri (tabelul 4.18). Faptul, de exemplu, că tetraedrul SiO_4 poate pune în comun orice număr de vîrfuri de la nici unul în ortosilicați SiO_4^{4-} la patru în SiO_2 permite apariția tuturor tipurilor de structuri tetraedrice. Varietatea lor crește considerabil dacă un siliciu este substituit cu un aluminiu. Se formează în acest fel aluminosilicați. Imperecherea laturilor nu se găsește la cristalele cele mai ionice, altele decît structurile fluorinei și antifluorinei, care pot fi descrise ca grupe FCa_4 și LiO_4 legate prin laturi.

În cazul structurilor octaedrice se observă un număr mare de molecule și de ioni finiți în contrast cu cei tetraedrici.

Se cunosc o serie de tipuri de grupe finite octaedrice A_2X_9: ($Fe_2(CO)_9$; $W_2Cl_9^{3-}$), A_2X_{10}(Nb_2Cl_{10}, U_2Cl_{10}), A_2X_{11}($(Nb_2F_{11})^-$), A_3X_{12}($[Ni(acac)_2]_3$), A_4X_{16}($[Ti(OC_2H_5)_4]_4$), A_4X_{18}($[Co_4(OH)_6(NH_3)_{12}]^{6+}$), A_4X_{20}(Mo_4F_{20}) și următorii ioni complecși: $Nb_6O_{19}^{8-}$ $Mo_7O_{24}^{6-}$, $Mo_8O_{26}^{4-}$, $Mn_9O_{12}^{6-}$, $V_{10}O_{28}^{6-}$, $PW_{12}O_{40}^{3-}$, $MoNb_{12}O_{38}^{12-}$, $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$. Se observă că elementele V, Nb, Ta, Mo și W formează oxi-ioni complecși formați dintr-un număr mare de octaedri de coordinație.

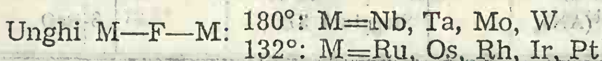
Tipurile de structuri infinite formate din grupuri octaedrice AX_6 sînt prezentate în tabelul 4.19.

Tabelul 4.19

Structuri infinite din grupe octaedrice AX_6

Elemente comune (Număr)	Formulă		Exemple
Vîrfuri (2)	AX_5	Lanțuri	VF_5, BiF_5
Vîrfuri (4)	AX_4	Pături	$BaMnF_4$, SnF_4
Vîrfuri (6)	AX_3	3*D*	ReO_3, FeF_3
Laturi (2)	AX_4	Lanțuri	NbI_4
Laturi (3)	AX_3	Pături	YCl_3
Laturi (4)	AX_3	Lanțuri duble	$NH_4[CdCl_3]$
Laturi (4)	AX_3	Pături	NH_4HgCl_3
Laturi (4)	A_3X_8	Pături	Nb_3Cl_8
Laturi (6)	AX_2	Pături	CdI_2, $CdCl_2$
Laturi (6)	AX_2	Pături duble	MOCl
Laturi (6)	AX_2	3*D*	$Cu_2(OH)_3Cl$
Fețe (2)	AX_3	Lanțuri	ZrI_3

Pentafluorurile tetramere M_4F_{20} sînt de două feluri cu legături MFM coliniare și neliniare:



Unghi M—F—M: 180°: M=Nb, Ta, Mo, W
132°: M=Ru, Os, Rh, Ir, Pt

Alte pentafluoruri formează una sau alta din cele două feluri de lanțuri:

— lanțuri *cis*: VF_5, CrF_5, ReF_5, $MoOF_4$;

— lanțuri *trans*: BiF_5, α-UF_5, $CaCrF_5$.

Aceste structuri se observă în fig. 4.18.

Structura ReO_3 este cea mai simplă structură tridimensională pentru un compus AX_3 format din grupe octaedrice legate prin șase vîrfuri (fig. 4.19). Împachetarea octaedrilor se observă în fig. 4.20, în care:

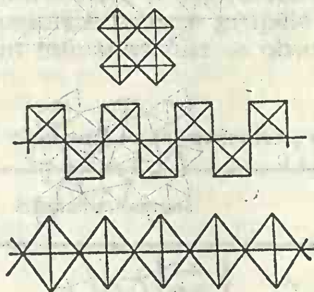


Fig. 4.18. Octaedri tetrameri *cis*, lanțuri *cis* și lanțuri *trans*.

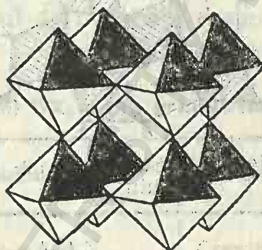


Fig. 4.19. Structura ReO_3

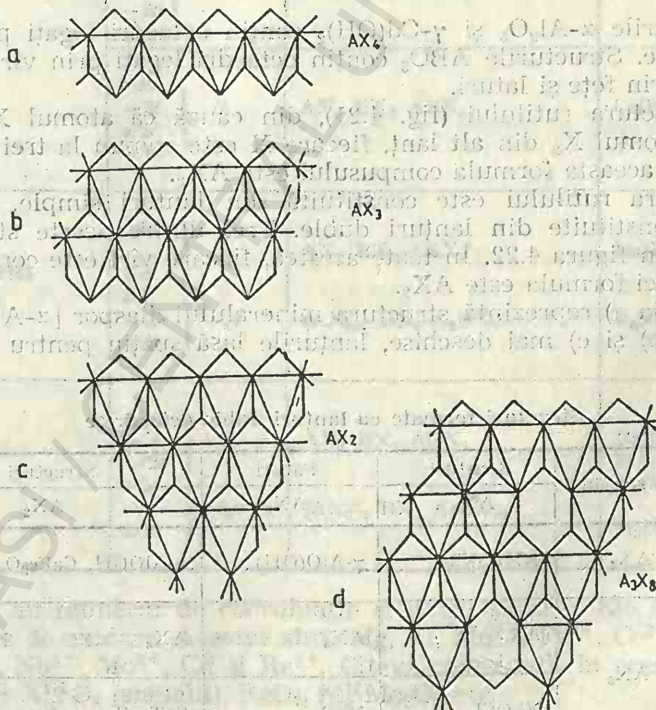


Fig. 4.20. Împachetarea octaedrilor.

a) corespunde structurii AX_4, b) corespunde structurii AX_3, c) unei pături cu formulă AX_2, d) unei pături cu formulă A_3X_8. În afară de structurile indicate în tabelul 4.19 se pot forma structuri prin legarea octaedrilor nu numai prin vîrfuri, ci prin cîte două elemente diferite. Astfel, legarea prin vîrfuri și laturi permite realizarea unor structuri sub formă de pături care corespund formulelor AX_3, A_3X_8, A_2X_5 și tridimensionale cu formulă AX_2.

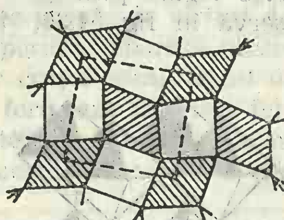


Fig. 4.21. Structura rutilului.

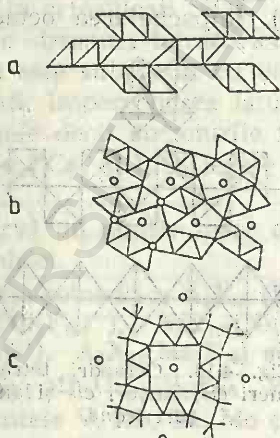


Fig. 4.22. Structuri constituite din lanțuri duble.

Structurile α-Al_2O_3 și γ-$Cd(OH)_2$ conțin octaedri legați prin vîrfuri, laturi și fețe. Structurile ABO_3 conțin octaedri legați prin vîrfuri și fețe, iar Nb_3S_4 prin fețe și laturi.

În structura rutilului (fig. 4.21), din cauză că atomul X_1 dintr-un lanț este atomul X_2 din alt lanț, fiecare X este comun la trei octaedri și în acord cu aceasta formula compusului este AX_2.

Structura rutilului este constituită din lanțuri simple, dar există structuri constituite din lanțuri duble. Trei dintre aceste structuri 3*D* se observă în figura 4.22. În toate acestea, fiecare vîrf este comun la trei octaedri. Deci formula este AX_2.

Formația a) reprezintă structura mineralului diaspor [α-AlO(OH)]. În structurile b) și c) mai deschise, lanțurile lasă spațiu pentru atomi adi-

Tabelul 4.20

Structuri formate cu lanțuri duble octaedrice

Natura lanțului simplu	Lanțuri	Pături	Structuri 3*D*
	AX_3	AX_2	AX_2
Laturi comune AX_4	NH_4CdCl_3	γ-AlO(OH)	α-AlOOH, $CaFe_2O_4$, α-MnO_2
Vîrfuri comune AX_5	AX_4	AX_3	AX_3
	$NbOCl_3$	MoO_3	$CaTa_2O_6$

ţionali (cationi) şi aceste reţele ionice tridimensionale încărcate sînt neutralizate cu ionii metalici figuraţi prin cercuri. Exemple de astfel de compuşi sînt prezentate în tabelul 4.20. Se observă că din lanţuri octaedrice duble se pot forma structuri în *lanţuri*, în *pături* şi *tridimensionale*.

Există şi alte moduri de organizare a octaedrilor. Structurile respective explică formarea bronzurilor şi a altor compuşi, greu de înţeles fără consideraţii ca cele de mai sus.

Structurile care pot fi reprezentate ca ansambluri de grupe de coordinaţie tetraedrice şi octaedrice sînt foarte numeroase.

Structurile în care grupele tetraedrice şi grupele octaedrice îşi pun în comun numai vîrfuri se observă în tabelul 4.21. Există o serie de elemente care au numărul de coordinaţie şi patru şi şase. Ele se găsesc în aceeaşi stare de oxidare. Acestea sînt: Mg, Al, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn, Ga, Ge, As, Nb^{5+}, Mo^{6+}, Cd şi Re^{7+}. Cîteva combinaţii în acest sens sînt: γ-Fe_2O_3, $X^{II}X_2^{III}O_4$ (spinelii), ReO_7, $M_2^{II}Mo_3O_8$ etc.

Tabelul 4.21

Structuri cu tetraedri AX_4 (*t*) şi octaedri (*o*) BX_6 legaţi prin vîrfuri

Elemente comune			Formulă	Exemple
Toate vîrfurile	*t*-4*o*, *o*-6*t*	t_3o_2	$(AX_2)_3(BX_3)_2=A_3B_2X_{12}$	Granaţii
	t-4*o*, *o*-4*t*, —2*o*	*to*	AX_2 BX_3 ABX_5	$NbOPO_4$ $VOSO_4$
	t-2*o*, —2*t*, *o*-2*t*, —4*o*	*to*	AX_2 BX_3 ABX_5	$Ca(Fe_2O_5)$
Fiecare *t* şi *o* cîte 4 vîrfuri	*t*-4*o*, *o*-4*t*	*to*	AX_2 BX_4 ABX_6	$Na(PWO_6)$
	t-2*t*, —2*o*, *o*-4*t*	t_2o	$(AX_2)_2$ BX_4 A_2BX_8	P_2MoO_8
t=2 vîrfuri, *o*=4 vîrfuri	*t*-2*o*, *o*-2*t*, —2*o*	*to*	AX_3 BX_4 ABX_7	Re_2O_2 $Na_2(Mo_2O_7)$
	t-2*o*, *o*-4*t*	t_2o	$(AX_3)_2$ BX_4 A_2BX_{10}	$K_2(Mo_3O_{10})$ $H_5(As_3O_{10})$

Acest fenomen nu se referă numai la structuri împerecheate prin vîrfuri.

4.6. Regulile lui L. Pauling

Pentru a explica formarea unor cristale complexe, Pauling admite existența unui poliedru de ioni pozitivi în jurul anionului și legarea acestor poliedre, astfel încît rețeaua să fie electric neutră și stabilă. El enunță o serie de reguli referitoare la poliedrele posibile și la alegerea acestora, astfel ca rețeaua să fie electric neutră și stabilă.

1) *Poliedrele posibile sînt cele permise de rapoartele critice.* Rapoartele critice au fost calculate de Lambert. Să considerăm, pentru exemplificare, o rețea cubică centrată de clorură de cesiu. Se admite că ionul cel mai puțin voluminos este în centrul cubului, ceea ce nu este o restricție. Ionii A și B se presupun nedeformabili. Se alege o secțiune prin această rețea, astfel încît să conțină cel mai mare număr de ioni de semn contrar (fig. 4.23). Secțiunea este un dreptunghi cu laturile a și $\sqrt{2}a$ și cu o diagonală $\sqrt{3}a$. Ionii B nu vor putea atinge ionul A dacă se ating ei înșiși. Trebuie deci, ca, notînd cu r_A și r_B razele celor doi ioni, să fie îndeplinită condiția $2r_B \leqslant a$. Însă:

$$[2(r_A+r_B)]^2=a^2+(\sqrt{2}a)^2 \quad \text{sau} \quad 2(r_A+r_B)=\sqrt{3}\,a$$

de unde:

$$2r_B \leqslant \frac{2}{\sqrt{3}}(r_A+r_B) \quad \text{sau} \quad \frac{r_A}{r_B} \geqslant \sqrt{3}\left(1-\frac{1}{\sqrt{3}}\right);$$

$$\frac{r_A}{r_B} \geqslant \sqrt{3}-1; \quad \frac{r_A}{r_B} \geqslant 0,733$$

sau ținînd seama de condiția de la început se obține:

$$1 > \frac{r_A}{r_B} > 0,733.$$

Deci, raportul dintre raza cationului și a anionului trebuie să fie cuprins între 1 și 0,733, pentru ca o rețea tip clorură de cesiu cu număr de coordinație opt să fie stabilă.

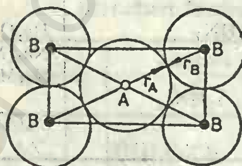


Fig. 4.23. Secțiune în rețeaua CsCl.

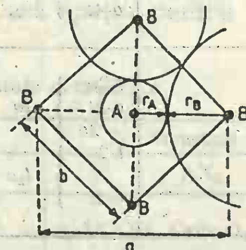


Fig. 4.24. Secțiune prin rețeaua NaCl.

Cînd condiția de mai sus nu este îndeplinită din cauza unei dimensiuni prea mari a ionului B, numărul de coordinație scade la acela al clorurii de sodiu, adică șase.

O secţiune prin reţeaua clorurii de sodiu se reprezintă în figura 4.24. Se obţine un pătrat cu diagonala a. Condiţia de stabilitate este în acest caz:

$$2r_B \leqslant b$$

Însă:

$$b^2 = \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 = \frac{a^2}{2}$$

Deci:

$$b = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

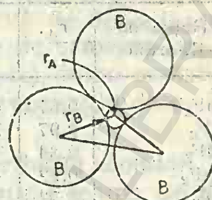


Fig. 4.25. Raportul razelor pentru numărul de coordinaţie 3.

Însă:

$$a = 2(r_A + r_B); \quad b = \frac{2}{\sqrt{2}}(r_A + r_B) \quad \text{şi} \quad 2r_B \leqslant \frac{2}{\sqrt{2}}(r_A + r_B)$$

De unde:

$$\frac{r_A}{r_B} \geqslant \frac{2-\sqrt{2}}{2} = \sqrt{2}-1 = 0{,}414.$$

Ţinînd seama de condiţia de la început, rezultă o reţea cubică cu feţe centrate cu numărul de coordinaţie şase cînd:

$$0{,}733 > \frac{r_A}{r_B} \geqslant 0{,}414.$$

Să admitem că avem trei ioni B care înconjoară ionul A. Condiţia de stabilitate este ca fiecare ion B să fie în contact cu A şi la limită ionii B să fie în contact între ei (fig. 4.25).

Rezultă:

$$r_A = \frac{2}{3}\sqrt{3}r_B - r_B = 0{,}155 r_B.$$

de unde $r_A/r_B = 0{,}155$ pentru numărul de coordinaţie trei. Dacă valoarea lui r_A creşte, ionii B nu mai sînt în contact şi este posibil să se aranjeze patru ioni B în jurul lui A, în vîrfurile unui tetraedru regulat. Aceasta are loc atunci cînd $r_A/r_B = 0{,}225$.

Un calcul complet (tabelul 4.22) defineşte rapoartele critice ale razelor ionilor între care este permis un anumit

Tabelul 4.22

Raporturi critice

Poliedru	Număr de coordinaţie	Reţea tip	Raportul r_A/r_B minim
Cubo-octaedru	12	—	1,000
Cub	8	CsCl	0,733
Biprismă pătrată	8	—	0,645
—	7	—	0,592
Octaedru	6	NaCl	0,414
Tetraedru	4	ZnS	0,224
Triunghi	3	Plană	0,150
Liniară	2	Liniară	0,000

Tabelul 4.23

Ilustrarea aplicării raportului razelor

Rețea de fluorină	$\frac{r_A}{r_B}$	Rețea de rutil	$\frac{r_A}{r_B}$
CaF_2	0,87	MgF_2	0,60
SrF_2	0,97	ZnF_2	0,65
CdF_2	0,84	TiO_2	0,55
HgF_2	0,92	GeO_2	0,43
$SeCl_2$	0,73	SnO_2	0,55

număr de coordinație. În tabelul 4.23 se ilustrează aplicarea raportului razelor pentru unii compuși. În cazul carbonului și siliciului, raportul razelor pentru același ion negativ este mai mic pentru carbon decît pentru siliciu, pentru că r_{Si} este mai mare decît r_C. Deci numărul de coordinație al combinațiilor carbonului trebuie să fie mai mic decît al siliciului, ceea ce se constată experimental. Aceste calcule pornesc de la premisa că ionii sînt niște sfere rigide, incompresibile.

Un studiu mai aprofundat trebuie să ia în considerare particularitățile învelișului electronic al fiecărui ion. Deformările învelișului electronic în procesul de interacțiune duc la schimbări în tipul de legătură și la schimbări ale tipului de rețea.

Pentru a arăta efectul polarizării se menționează că ZrS_2 are o structură stratificată de tip CdI_2; TiS_2 are, de asemenea, o structură stratificată de tip CdI_2; SiS_2 formează lanțuri infinite, iar CS_2 formează o rețea moleculară. Fluorina cristalizează într-o rețea tipic ionică, tridimensională; diclorura și dibromura de calciu cristalizează într-o rețea de tip rutil deformată și, în sfîrșit, diiodura de calciu cristalizează într-o rețea stratificată de tip CdI_2. Deci, pe măsura intensificării fenomenelor de polarizare se trece de la o rețea ionică, prin structuri în straturi, la rețele moleculare.

Deși numărul de coordinație al cationilor crește cu creșterea razei, nu s-a observat o corespondență detaliată între acestea.

Astfel, de pildă, dintre sărurile cu raportul razelor mai mare decît 0,732 numai CsCl, CsBr și CsI adoptă coordinația opt a CsCl în mod normal.

Corespondența dintre dimensiunile relative ale ionilor și numărul de coordinație este satisfăcătoare pentru cristalele ionilor complecși și nesatisfăcătoare pentru cristalele ionilor simpli. Accentuarea numărului de coordinație al cationilor subestimează numărul de coordinație al anionilor. Numerele de coordinație sînt limitate. S-a putut arăta că în cazul compușilor ionici A_mX_n numărul de coordinație a lui A nu poate fi mai mare decît opt sau nouă. Dacă admitem că formăm rețele bidimensionale în care A are coordinați p atomi X și X are coordinați q atomi A se găsește că sînt posibile conexiuni (p, q) cu $(p, q \geqslant 3)$, în care punctele p și q conectate alternează în rețele astfel: (3, 4), (3, 5) și (3, 6). Deoarece există limite superioare ale lui p și q în rețele bidimensionale, este normal ca aceasta să fie valabil și pentru cele tridimensionale. Aceasta nu este însă numai o problemă de topologie.

Se poate arăta că pe măsură ce crește numărul de coordinație și pe măsură ce mai multe poliedre se întîlnesc într-un vîrf, nu numai că aceasta limitează tipurile de poliedre (șase octaedri regulați, opt cuburi sau tetraedri sau 12 prisme trigonale se pot întîlni într-un punct), ci și poliedrele de coordinație își vor împerechea mai multe laturi sau fețe și astfel distanța dintre atomii de același fel va descrește.

În felul acesta se poate construi o rețea de compoziție AX_2 în care A este conectat cu 12 X și fiecare X cu 6 A, dar structura AlB_2 nu poate fi construită cu octaedrii de coordinație ai lui B. Aceasta poate fi constituită cu o prismă trigonală a lui B din cauză că 12 prisme trigonale se pot întîlni într-un punct. Pe măsură ce crește numărul de coordinație și numărul poliedrelor comune într-un vîrf, acestea se deformează. Distanța B—B în AlB_2 este foarte scurtă (legătură covalentă), între centrele BAl_6 de prismă trigonală care își împerechează fețe dreptunghiulare. În acest caz există structura 12 : 6.

Efectul polarizabilității ionilor se reflectă în *contribuția London* la energia de rețea. Structura CsCl nu se poate explica ținînd seama de dimensiunile relative ale ionilor. Deși *constanta Madelung* este puțin mai mare pentru CsCl decît pentru NaCl, atracția electrostatică este de fapt mai mare pentru NaCl căci creșterea cu 3% a distanței interatomice în structura 8 coordinată a CsCl compensează creșterea constantei Madelung. Interacția London proporțională cu $1/r^6$ este slabă, cu excepția cazului nostru, cînd în CsCl este mai mare decît în NaCl. Acesta devine factorul preponderent cînd ambii ioni sînt mari, deoarece atunci interacția London este proporțională cu produsul polarizabilităților. El este probabil factorul determinant pentru alegerea unei structuri CsCl de către CsCl, CsBr și CsI. Pentru cationii puternic polarizabili, ca de exemplu Ag^+, Cs^+, Tl^+ și Pb^{2+}, sînt de așteptat antistructuri.

Dimensiunile și polarizabilitatea ionilor depind de tipul de structură electronică a păturii externe a ionilor.

Se observă că mai multe cristale ionice au pe lîngă un aranjament cu simetrie înaltă și alte structuri cu simetrie mai mică. Simetria mai scăzută se explică prin factori geometrici, caracter parțial covalent, polarizabilitatea ionilor. Deviația de la structura NaCl a MnO, FeO, CoO și NiO sub punctele de tranziție este legată de procese magnetice de ordonare. Distorsiunea simetriei cubice a $BaTiO_3$, $KNbO_3$ este asociată cu efecte feroelectrice. Distorsiunea unui grup de coordinație este proprie unor ioni Cr^{2+}, Cu^{2+} și Mn^{3+}. Aceasta poate fi prevăzută de teoria cîmpului cristalin.

În cazul cristalelor ionice simple această regulă este limitată de inexistența unor structuri alternative și de polarizabilitatea ionilor, dar în cazul cristalelor complexe există o bună corelație între numărul de coordinație și dimensiunile cationilor. O serie de săruri de tip MXO_3 cristalizează fie în rețeaua calcitei (în care M este coordinat de șase oxigeni), fie în cea a aragonitei (în care M are coordinația nouă), fie în amîndouă. Alegerea structurii depinde de volumul cationului. Structura calcitei este adoptată de $LiNO_3$, $NaNO_3$, $MgCO_3$, $CaCO_3$, $FeCO_3$, $InBO_3$, YBO_3, iar structura aragonitei de KNO_3, $CaCO_3$, $SrCO_3$, $LaBO_3$. Pentru săruri ca $RbNO_3$ și $CsNO_3$ care conțin cationi mai mari nici una din structuri nu este convenabilă.

2) A doua regulă se enunță astfel: *într-o structură ionică stabilă, valența anionului cu semn schimbat este egală sau aproape egală cu suma tăriilor legăturilor electrostatice ale cationilor care se găsesc în centrele tuturor poliedrelor al căror vîrf comun îl formează anionul*. Tăria legă-

turii electrostatice a unui cation este definită ca raportul dintre sarcina sa și numărul de coordinație.

Această regulă cere, de exemplu, ca în SiO_2, fiecare tetraedru să se lege prin fiecare vîrf de cîte un singur tetraedru vecin. Alte aranjamente care nu satisfac această regulă ar fi posibile și compatibile cu formula SiO_2. Regula de mai sus se transpune în scris astfel:

$$2=\frac{4}{4}+\frac{4}{4}=2$$

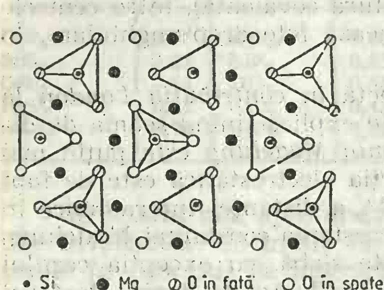


Fig. 4.26. Proiecție din structura olivinei.

Pentru olivină, $MgSiO_4$, conform regulii valenței electrostatice se obține:

$$\frac{4}{4}+3\,\frac{2}{6}=1+1=2.$$

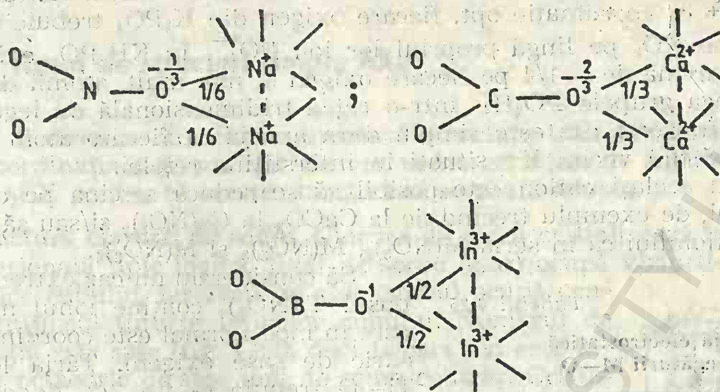
Aceasta rezultă din figura 4.26. Se observă că un ion de oxigen este înconjurat de un ion de siliciu tetracoordinat și de trei ioni de magneziu care ocupă goluri octaedrice. Această regulă implică faptul că în cristale ionice sarcinile trebuie neutralizate local. Ea limitează numărul și felul poliedrelor care se pot comasa într-un punct al structurii și explică formulele unei serii de compuși cu structură complexă.

Există aluminosilicați în care siliciul este parțial înlocuit de aluminiu și care constau din tetraedri de siliciu legați de tetraedri de aluminiu. Un atom de oxigen care leagă doi asemenea tetraedri este solicitat cu tărie electrostatică egală cu 7/4 și pentru a fi în acord cu principiul neutralizării locale a sarcinilor mai este necesară o legătură de tărie 1/4. O astfel de tărie poate proveni de la un ion monovalent, cel mult bivalent, care va intra în formula respectivă în proporție de: un ion alcalin la un atom de aluminiu sau un ion alcalino-pămîntos la doi atomi de aluminiu. Această regulă explică formule ca $KAlSi_3O_8$ (octoclaz), $NaAlSi_3O_8$ (albit), $CaAl_2Si_2O_8$ (anortit) etc.

Dacă O^{2-} face parte din mai multe poliedre atunci sarcina sa cu semn schimbat trebuie să fie egală cu suma tăriilor legăturilor electrostatice ale cationilor care ocupă centrele poliedrelor legate de oxigen. Astfel, în ZrO_2 monoclinic, ionii Zr^{4+} sînt heptacoordinați de 3O la 2,07 Å și de 4O la 2,21 Å, primii avînd numărul de coordinație trei și al doilea patru. Atribuind tării ale legăturii de 2/3 și 1/3 legăturilor scurte și lungi se obține o neutralizare a sarcinilor pe toți ionii. Aceste reguli au fost generalizate mai ales pentru minerale, în mod particular silicați, fără a scoate în evidență importanța unor factori pur geometrici.

Fie un cristal format din cationi și oxoioni XO_4. Să considerăm că sarcina anionului este egal distribuită pe toți anionii de oxigen. Această sarcină trebuie neutralizată local. Pentru substanțe cu structura calcitei

— $NaNO_3$, $CaCO_3$ și $InBO_3$ — cu coordinație octaedrică a cationului, tăriile electrostatice ale cationilor, 1/6, 1/3 și 1/2 sînt contrabalansate prin apartenența fiecărui oxigen din oxoioni la doi octaedri MO_6:



În sărurile următoare, sarcina pe fiecare oxigen (în paranteză) crește: $NaClO_4$ (—1/4), Na_2SO_4 (—1/2), Na_3PO_4 (—3/4), Na_4SiO_4 (—1). Dacă sodiul este hexacoordinat, tăria electrostatică a legăturii Na—O este 1/6. Deci în Na_4SiO_4 fiecare oxigen trebuie să aparțină la un tetraedru (SiO_4) și șase octaedri (NaO_6). Există însă limite ale numărului de poliedre care se pot întîlni într-un vîrf (tabelul 4.24), mai ales cînd sarcina anionului este mare, sarcina cationului este mică, numărul de coordinație al cationului este mare. Este evident faptul că structurile dedesubt și din dreapta liniei din tabelul 4.24 nu pot exista.

Tabelul 4.24

Numărul de grupe MO_x la care aparține oxigenul din săruri alcaline

	Sarcina pe atomul O al oxoionului								
	—1/3	—2/3	—1	—1/4	—1/2	—3/4	—1	—5/6	—1
N.C.(M^+)	NO_3^-	CO_3^{2-}	BO_3^{3-}	ClO_4^-	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}	SiO_4^{4-}	IO_6^{5-}	TeO_6^{6-}
4			4	1	2	3	4		4
6	2	4	6		3		6	5	6
8			8	2	4	6	8		8
12	4	8	12	3	6	9	12	10	12

Se observă că, de exemplu, admițînd numărul de coordinație al Li^+ șase, toate sărurile există cu excepția Na_6TeO_6. Pe coloane nu sînt probleme pentru azotați și perclorați dar pentru săruri cu anioni cu sarcini mari și cationi voluminoși sînt limitări.

Pentru a satisface regula neutralității locale a sarcinilor, s-au pus o serie de probleme. Menționăm unele dintre acestea: dacă nu sînt sufi-

ciente golurile octaedrice dintr-o structură, să se ocupe și goluri tetraedrice; dacă golurile octaedrice sînt distorsionate și structura nu este compactă, se pot întîlni opt poliedre cu coordinația distorsată șase.

Altă posibilitate constă în formarea unor săruri acide. Astfel, presupunînd K^+ cu coordinație opt, fiecare oxigen din K_3PO_4 trebuie să aparțină la șase KO_8 pe lîngă propriul lor ion PO_4^{3-}. În KH_2PO_4 există însă numai o sarcină de —1/4 pe fiecare oxigen și mai mult, atomii de hidrogen pot lega grupele $PO_4H_2^-$ într-o rețea tridimensională de legături de hidrogen. În acest caz este simplu de a aranja ca fiecare atom de oxigen să aibă doi vecini K^+ situați în interstițiile rețelei.

Pentru același cation este posibil să se reducă sarcina pe oxigenul oxo-ionului, de exemplu trecînd de la $CaCO_3$ la $Ca(NO_3)_2$ și/sau să crească sarcina cationului ca în seria $M(NO_3)_2$, $M(NO_3)_3$ și $M(NO_3)_4$.

Să considerăm un caz extrem. Compusul $Ti(NO_3)_4$ conține ionul mic Ti^{4+} care în mod normal este coordinat octaedric de șase oxigeni. Tăria legăturii Ti—O trebuie să fie 2/3, de două ori sarcina oxigenului din NO_3^-, astfel încît este imposibil să echilibrăm sarcinile. Spre a reduce tăria electrostatică a legăturii Ti—O la 1/3 numărul de coordinație al Ti^{4+} trebuie să crească la valoarea imposibilă 12. Aceste dificultăți cresc cînd sarcina pe anion este mică, sarcina pe cation este mare și numărul de coordinație al cationului este mic.

Tabelul 4.25

Tăria electrostatică a legăturii M—O

N.C al lui M	M^+	M^{2+}	M^{3+}	M^{4+}
4	(1/4)	1/2		1
6	1/6	[1/3]	1/2	2/3
8	1/8	(1/4)		1/2
9			[1/3]	
12	1/12	1/6	(1/4)	[1/3]

Limita pentru $M(XO_4)_x$ ionici —○→
Limita pentru $M(XO_3)_x$ ionici —□→

Mai clar, se poate spune că sarcina pe fiecare oxigen al oxoionului trebuie să fie egală sau mai mare decît sarcina de pe cation divizată la numărul său de coordinație. Această mărime este conținută în tabelul 4.25, care arată că această condiție nu poate fi satisfăcută de un număr de săruri anhidre care conțin XO_3^- și XO_4^-, admițînd că sarcina ionului este distribuită egal pe atomii de oxigen care este —1/3 sau —1/4 respectiv. Este probabil că pot cristaliza anhidri din soluție numai azotații metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase și de plumb. În cazul M^{3+} și M^{4+} este greu de presupus cristalizarea sub formă anhidră din soluție. Problema structurii hidraților este complet diferită. Formarea legăturilor de hidrogen joacă un rol foarte important.

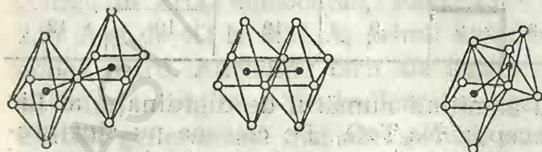


Fig. 4.27. Repulsia cation—cation.

3. Regula a treia arată că *posibilitatea legării poliedrelor prin vîrfuri, laturi și fețe, scade în acest sens, întrucît apar repulsii cation-cation din cauza micșorării distanței dintre aceștia în ordinea menționată*

(fig. 4.27). Efectul este mare pentru cationii cu valență mare și număr de coordinație mic. În SiS_2 se împerechează laturi. Aceasta este dovada unui caracter covalent.

4.7. Tipuri de structuri simple AX_n

Vor fi descrise în cele ce urmează structuri tridimensionale în care A are coordinația șase sau opt. Se vor vedea cerințele de legături ale atomilor A și X pentru ca aceste structuri să se poată adopta.

Structura clorurii de sodiu. Clorura de sodiu cristalizează într-o rețea tridimensională tipic ionică. Ionii de sodiu (clor) ocupă vîrfurile și mijlocul fețelor cubului, iar ionii de clor (sodiu) ocupă centrul și mijlocul tuturor laturilor cubului. Numărul de coordinație este șase (fig. 4,28), deci fiecare ion este înconjurat octaedric de șase ioni de semn contrar. Cristalul se obține deplasînd cubul după una din laturile sale.

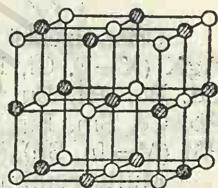


Fig. 4.28. Structura NaCl.

Structura este interesantă prin faptul că multe tipuri de combinații chimice cristalizează în acest mod, iar pe de altă parte se cunosc multe abateri de la structura NaCl, tolerate de această structură.

Structura clorurii de sodiu se întîlnește la halogenuri și hidruri alcaline, monoxizi și monosulfuri ale magneziului și metalelor alcalino-

Tabelul 4.26

Relația NaCl cu celule romboedrice

Celulă unitară	Laturi	Unghiuri	A
Cubică	l	90°	4
Romboedrică (a)	$l/\sqrt{2}$	60°	1
Romboedrică (b)	$\sqrt{3}\ l/\sqrt{2}$	33°34′	2

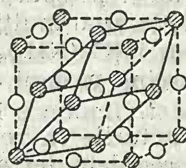


Fig. 4.29. Celulă unitară romboedrică în structura NaCl.

pămîntoase, compuși esențial ionici, la monoxizi ai metalelor de tranziție, compuși semi-metalici (PbTe, InSb, SnAs), carburi și azoturi interstițiale, compuși ionic-covalenți.

Cele două forme distorsate ale structurii cubice care conservă axa de cea mai înaltă simetrie sînt extensii sau compresii paralele cu o latură a cubului sau o diagonală, rezultînd structuri tetragonale sau respectiv romboedrice.

Structura formei tetragonale a CaC_2 este un exemplu de structură asemănătoare cu cea de NaCl, în care ionii C_2^{2-} sînt aliniați paralel cu una din axele cubului.

Structura NaCl poate fi pusă în corelaţie cu celule unitare romboedrice care conţin una sau două molecule pe celula elementară în raport cu patru molecule pe celula normală cubică (fig. 4.29 şi tabelul 4.26). Forma din figura 4.29 este notată în tabelul 4.26 cu (a). *A* înseamnă, în tabelul 4.26, numărul de molecule din formulă, în celula unitară. Celula romboedrică constă dintr-un poliedru cu şase feţe. Fiecare faţă are forma unui romb.

Pentru reţeaua cubică de NaCl, numărul de molecule în celula unitară se calculează astfel:

$$\left.\begin{aligned} &\text{Na: } \frac{8}{8}+\frac{6}{2}=4\text{Na} \\ &\text{Cl: } 1+\frac{12}{4}=4\text{Cl} \end{aligned}\right\} 4\text{NaCl}$$

Cristalizează în reţeaua de tip NaCl: halogenuri şi hidruri alcaline, AgX (X=F, Cl, Br), MO (M=Mg, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Sr, Zr, Nb, Cd, Ba, Hf, Eu, Th, Pa, U, Np, Pu, Am), MS (M=Mg, Ca, Mn, Sr, Ba, Pb, Ce, Sm, Eu, Th, U, Pu), MC (M=Ti, V, U), NM (M=Sc, La, Ti, U), PM (M=In, Sn), InAs, SnAs.

Multe combinaţii adoptă structuri de tip NaCl distorsate: GeP, GeAs (tetragonale).

O serie de oxizi prezintă compoziţie variabilă, depinzînd de temperatură. Monoxidul de fer, FeO, este tipic nestoechiometric, deficient în atomi de fer ($Fe_{0,95}O$—$Fe_{0,88}O$ la 1 000°C). La fel se comportă monoxidul de titan, TiO.

Simetria cubică a NaCl se găseşte în structuri defecte cu distribuţie statistică a vacanţelor pentru forme la temperaturi înalte ($LiFeO_2$, Na_2SnO_3, Li_3TaO_4), în soluţii solide în care există un aranjament statistic al celor doi sau mai mulţi anioni şi/sau cationi [(Mg, Ni)O] şi în cristale cu ioni complecşi $[Co(NH_3)_6][TlCl_6]$. Se cunosc şi o serie de superstructuri în care sarcina pe ioni este diferită ($LiFeO_2$, $LiNiO_2$, $LiInO_2$, Li_2TiO_3, Li_4UO_5).

Dintre structurile în relaţie cu NaCl, cea a $LiInO_2$ este o structură de substituţie regulată tetragonală, adică o superstructură (fig. 4.30).

Multe alte combinaţii pot fi considerate ca derivînd din reţeaua NaCl.

Clorura de cesiu. În această structură fiecare atom din centrul unui cub are opt atomi, în prima vecinătate, în vîrfurile unui cub. Numărul de coordinaţie este opt. Reţeaua conţine o moleculă pe celula cubică. Clorura de cesiu cristalizează într-o reţea ionică tridimensională. Cristalul se reeditează prin deplasarea celulei elementare după o diagonală a cubului. Au structură de tip CsCl halogenurile TlCl, TlBr, TlI, forma β-CuZn, faze ca FeAl, LiHg, LiTl şi MgTl, CsSH, CsCN, CsBr şi CsI.

Cele mai simple distorsiuni ale CsCl sînt structuri romboedrice şi tetragonale. Structuri asemănătoare CsCl au combinaţiile: $AgNbF_6$, $KSbF_8$, $[Be(H_2O)_4]SO_4$ şi $[Ni(H_2O)_6][SnCl_6]$.

Structura rutilului. Rutilul este una din cele trei forme polimorfe ale TiO_2 (fig. 4.31). Rutilul şi anatasul cristalizează într-o reţea pătratică, pe cînd brookitul într-o reţea rombică.

Structura rutilului constă din lanțuri de octaedri TiO_6 în care fiecare își pune în comun două laturi opuse (fig. 4.31). Fiecare octaedru se leagă și prin vîrfuri, pentru a forma o structură *3D* cu coordinație 6 : 3. Atomii din poliedrele de coordinație nu sînt toți la aceeași distanță, adică octaedrii sînt deformați. Distanțele Ti—Ti sînt egale. În cazul brookitului

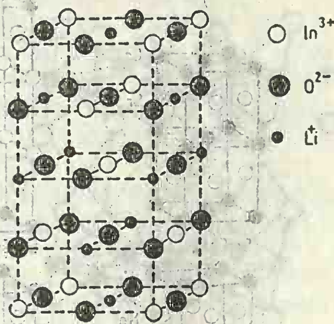
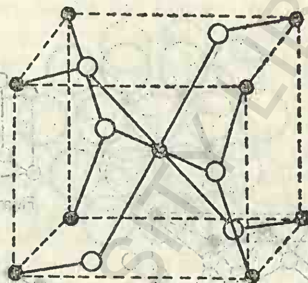


Fig. 4.30. Superstructura $LiInO_2$.


Fig. 4.31. Structura rutilului.

octaedrii se leagă prin trei laturi, iar în cazul anatasului, prin patru laturi. Odată cu creșterea numărului de muchii comune scade stabilitatea rețelei.

Structura rutil este adoptată de dioxizi MO_2 (M=Ti, Cr, Mn, Ru, Ge, Sn, Pb, Os, Ir), dioxizi cu structură modificată de legături metal—metal MO_2 (M=V, Nb, Mo, W, Tc, Re), dioxizi cu structură rutil sub presiune MO_2 (M=Si, Rh, Pt) și o serie de difluoruri MF_2 (M=Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) și oxofluoruri (FeOF, TiOF, VOF și MgH_2). Într-o serie de compuși rețeaua rutilului este distorsată în diferite feluri. Astfel, există unii dioxizi în care distanțele dintre atomii metalici variază, ceea ce determină unele proprietăți ale acestora datorită interacțiilor metal—metal (susceptibilitate paramagnetică mică și conductivitate electrică mare în NbO_2, cu superstructură tip rutil).

Golurile cationice din structura rutilului pot fi ocupate de cationi de două sau mai multe feluri, fie statistic, fie regulat (superstructuri).

Fazele cu structuri dezordonate apar cînd sarcinile cationilor nu sînt prea diferite. Dacă sarcinile sînt aceleași, compoziția poate varia ca în soluțiile solide $(Mn, Cr)O_2$. Compoziția este fixă dacă sarcinile sînt diferite ($CrNbO_4$, $FeSbO_4$, $AlSbO_4$ etc.). Un aranjament ordonat al cationilor apare fie cînd sarcinile ionilor sînt foarte diferite, fie cînd cerințe speciale de legare a atomilor trebuie satisfăcute.

O serie de fluoruri complexe și oxizi de tip A_2BX_6 (X=F sau O) cristalizează în rețeaua trirutil ($MgSb_2O_6$, $LiNbWO_6$ etc.) ordonată.

Rețeaua fluorinei (AX_2) și antifluorinei A_2X. În structura fluorinei ionii A sînt înconjurați de opt ioni X din vîrfurile unui cub, iar ionii X de patru ioni A din vîrfurile unui tetraedru regulat (fig. 4.32). Altfel spus, ionii A formează o rețea cubică cu fețe centrate, iar ionii X formează un cub mic în cubul mare. Numărul de coordinație A:X=Ca:F==4:8.

Fluorina conţine patru molecule pe celula elementară: ionii calciu: $8/8+6/2=1+3=4$; ionii fluor: 8, adică $4CaF_2$. Această structură este adoptată de un număr de difluoruri MF_2 (M=Ca, Sr, Ba, Cd, Hg, Pb) şi de dioxizi MO_2 (M=Zr, Hf, Ce, Th, Pr, Pa, U, Tb, Np, Pu, Am, Cm), disiliciuri ($CoSi_2$, $NiSi_2$), compuşi intermetalici ($GeMg_2$, $SnMg_2$, $PtAl_3$ etc.) şi dihidruri ale metalelor tranziţionale.

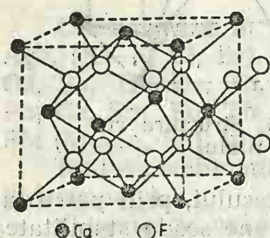
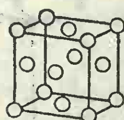
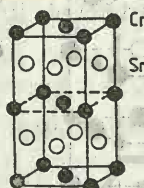
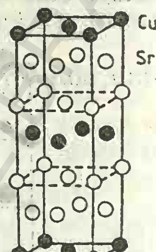
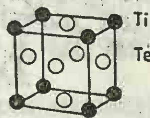


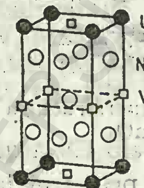
Fig. 4.32. Structura fluorinei.











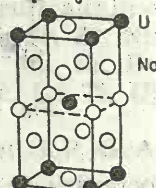


Fig. 4.33. Structuri corelate cu cea a fluorinei.

Poziţia ionilor Ca^{2+} în structura fluorinei este cea pentru împachetare cubic compactă şi poziţiile ionilor F^- corespund tuturor golurilor tetraedrice. Ionii F^- sînt în contact.

În structura antifluorinei poziţiile ocupate de anioni şi de cationi sînt interschimbate. Această structură este adoptată de oxizi M_2O şi sulfurile M_2S ale Li, Na, K şi Rb.

Ca şi în cazul NaCl, există superstructuri tetragonale (YOF, LaOF, PuOF) şi romboedrice (YOF, LaOF şi SmOF).

Se cunosc o serie de structuri care pot fi puse în corelaţie cu cea a fluorinei. În acest sens se cunosc structuri cu exces de cationi (Fe_3Al) sau defecte în cationi (Na_2UF_8), defecte în anioni (Na_3UF_7, M_7O_{13}, M_7O_{12}, C-M_2O_3), structuri substituite statistic ($NaYF_4$, K_2UF_6, AcOF) şi superstructuri (LaOF, γ-Na_2UF_6, Na_3UF_8, $TiTe_3O_8$, Sr_2CuF_6, $SrCrF_4$).

Unele dintre aceste structuri sînt prezentate în figura 4.33. Structura C-M_2O_3 poate fi derivată din cea a rutilului:

Oxigen deficient	0	1/14	1/7	1/4
Compoziţie	MO_2	M_7O_{13}	M_7O_{12}	M_2O_3
Coordinaţia M	8	6, 7, 8	6, 7	6

Fazele romboedrice $M^{VI}M_6^{III}O_{12}$ (M=Mo, W, U) se obţin pentru deficienţa 1/7.

Structura CdI_2. Structura CdI_2 se mai cunoaște și ca structura brucitei $Mg(OH)_2$. Poate fi descrisă ca o rețea compactă hexagonală de ioni I^- în care Cd^{2+} ocupă goluri octaedrice între două pături alternante. Sînt ocupate 1/2 din golurile octaedrice. Se mai poate descrie ca pături formate din CdI_6, fiecare legîndu-și o latură cu șase grupe vecine. Secvența

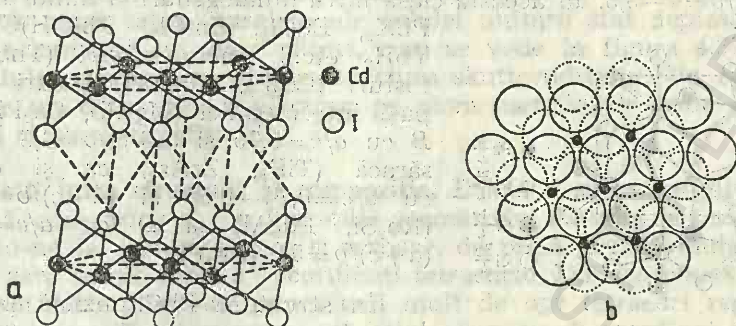


Fig. 4.34. Structura CdI_2.

păturilor poate fi $h(AB\ldots)$ în mulți compuși (MBr_2, MI_2, $M(OH)_2$, MS_2), $c(ABC\ldots)$ în MCl_2, $hc(ABAC\ldots)$ în β-TlS_2 etc. Două moduri de prezentare a structurii CdI_2 se observă în figura 4.34. Au fost caracterizate peste 80 tipuri de secvențe ale CdI_2. O serie de compuși (Ag_2F, Ag_2O, Cs_2O, Tl_2O, Ca_2N, Tl_2S, W_2C) cristalizează în rețea anti-CdI_2 sau anti-$CdCl_2$, structuri în care atomii nemetalici ocupă golurile octaedrice între păturile de atomi metalici.

Anionii sau cationii pot fi de mai multe feluri [$M(OH)Cl$, $K_2[Sn(OH)_6]$ etc.]. Cationii pot fi înlocuiți spre a se forma pături încărcate. Astfel, dacă în brucită o parte din Mg^{2+} este înlocuită cu Na^+, pătura devine încărcată negativ, iar dacă se înlocuiește parțial cu Al^{3+} pătura devine încărcată pozitiv.

De exemplu păturile $(Na_4Mg_2Cl_{12})_n^{4n-}$ și $(Mg_7Al_4(OH)_{22})_n^{4n+}$ se neutralizează reciproc. Asemenea pături pot alterna. Dacă au aceeași sarcină păturile sînt neutralizate cu ioni de semn contrar între pături ($[Ca_4Al_2(OH)_{12}]SO_4 \cdot 6H_2O$).

Grupele OH din $M(OH)_2$ pot fi înlocuite cu atomii de oxigen ai unor oxo-ioni.

Deoarece atomii X de pe fiecare parte a păturii CdX_2 sînt împachetați compact, orice triunghi de atomi X este un gol potrivit pentru a primi atomi care pot fi tetraedrici sau octaedrici. Astfel, de exemplu hidrozincitul $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, un produs de coroziune al zincului, conține zinc între pături ($Zn_2[Zn_3(OH)_6](CO_3)_2$) legat tetraedric de pătură și de ionii CO_3^{2-}.

Structura $PbCl_2$. Această substanță este un alt exemplu de compus cu o structură utilizată pentru a descrie compuși cu legături de tip foarte diferit. Celula unitară ortorombică a $PbCl_2$ conține trei grupe de patru atomi, toate în poziții cuaternare $\left(x \frac{1}{4} z\right)$ etc. Există deci opt variabile, două rapoarturi axiale, trei parametri x și trei parametri z, de unde urmează

multiple posibilități de organizare a structurilor. Peste 100 de compuși AX_2 sau AXY adoptă structuri de acest fel. În figura 4.35 sînt indicate înălțimile la care se găsesc atomii. Liniile întrerupte sînt între atomi la distanță mai mare.

În clasa *A* se găsesc compuși cu structura $PbCl_2$ cu $a/c=0,90-0,80$ și $(a+c)/b=4-3,3$. În această clasă intră dihalogenuri și dihidruri (BaX_2, PbX_2, $EuCl_2$, $SmCl_2$, Pb(OH)Cl, CaH_2, YbH_2 etc.), unele sulfuri (ThS_2, US_2), fosfuri (Co_2P), siliciuri, boruri și compuși intermetalici (Mg_2Pb, Ca_2Pb). Clasa *B* cu $a/c=0,75$ și $(a+c)/b=4,3$ este mai săracă (TiP_2, $ZrAs_2$) ca și clasa *C* cu $a/c=0,74-0,66$ și $(a+c)/b=3,1-3,3$ (Rb_2Si, Pd_2Al) și *D* cu $a/c=0,55$ și $(a+c)/b=5,3$ (Re_2P).

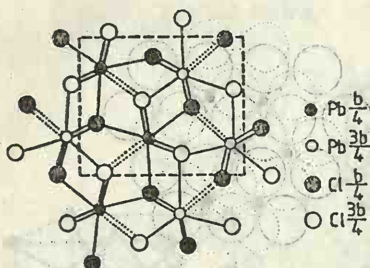


Fig. 4.35. Proiecția $PbCl_2$ pe (010).

În structura $PbCl_2$ există posibilitatea de coordinație $9:\frac{4}{5}$ cu o coordinație trigonal prismatică triplă în jurul ionului voluminos Pb^{2+}, dar niciodată nu s-au găsit nouă X echidistanți. În general, șapte sînt la distanțe mai mici și doi la distanțe mai mari.

În structurile anti-$PbCl_2$ (TiNiSi, MoCoB, TiNiP etc.) se găsește coordinația $\frac{4}{5}:9$.

Structura ReO_3. Structura ReO_3 este cea mai simplă structură 3*D* a unui compus AX_3 constituită din grupe octaedrice AX_6, legate prin șase vîrfuri. Prezintă un paramagnetism slab. Această structură este adoptată de NbF_3, WO_3, UO_3 și unele oxofluoruri. O structură anti-ReO_3 este adoptată de Cu_3N. Structura perovskitului derivă din cea a ReO_3 prin adăugarea unui ion cu coordinația 12 în centrul cubului celulei unitare ($KNiF_3$, $SrTiO_3$ etc.). Structura anti-perovskit este adoptată în $GaNCr_3$, $AlCSc_3$, iar criolita poate fi considerată o superstructură de tip perovskit.

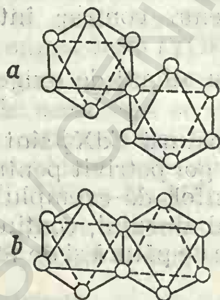


Fig. 4.36. Relația între ReO_3 (*a*) și RhF_3 (*b*).

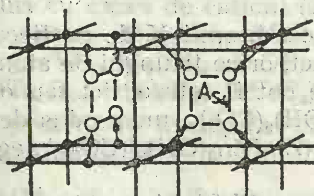


Fig. 4.37. Relația $CoAs_3$ cu ReO_3.

Deoarece atomii de oxigen ocupă 3/4 din pozițiile cubice compacte, este posibilă rearanjarea acestora într-o structură mai densă, dînd la limită structura RhF_3 și a unui număr de alte fluoruri (IrF_3 etc.). Relația

între ReO_3 și RhF_3 se observă în figura 4.36, unde se trece de la legarea octaedrilor printr-un vîrf în ReO_3 la legarea lor printr-o latură în RhF_3.

Structura skutteruditului, $CoAs_3$. În structura skutteruditului cristalizează o serie de compuși analogi (CoP_3, RhF_3, NiP_3, PdP_3, $CoSb_3$, $RhSb_3$, $IrSb_3$, $RhAs_3$, $IrAs_3$). Dacă atomii de nemetal din structura ReO_3 situați pe patru laturi paralele ale celulei unitare sînt deplasați într-o celulă și formează un grup pătrat, cum se vede în figura 4.37, pentru două celule adiacente se obține structura skutteruditului. Un compus ca NiP_3 are un exces de un electron pe atom metalic, de unde conducția metalică și paramagnetismul.

Relații între structură și compoziție. Există o strînsă legătură între structură, compoziție și considerațiile geometrice. Aceasta se poate ilustra referindu-ne la azoturi binare și ternare, de pildă. Există multe azoturi ternare care conțin ioni Li^+ coordinați tetraedric. Din teorema simplă, că nu se pot întîlni într-un punct mai mult de opt tetraedri regulați (v. pag. 290) urmează, de exemplu, că litiul nu poate fi coordinat tetraedric de azot în Li_3N, concluzie care explică structura neașteptată și unică a acestui compus și inexistența aparentă a altor azoturi alcaline de tip M_3N.

Urmează, de asemenea, că limita substituției beriliului cu litiul în Be_3N_2 se extinde pînă la compoziția BeLiN. De exemplu nu poate exista un compus $BeLi_4N_2$ cu atomi metalici coordinați tetraedic.

Această problemă se înțelege mai bine dacă formulăm azoturile cu patru atomi de azot. Dacă toți atomii metalici sînt tetracoordinați și toți atomii de azot au același număr de coordinație, atunci acest număr de coordinație este egal cu numărul de atomi din formulă. Acest număr n_t este numărul de tetraedri MN_4 care se întîlnesc la fiecare atom de azot și el nu depășește cifra opt (tabelul 4.27). Structuri cu cinci și șapte tetraedri care se întîlnesc într-un vîrf nu se cunosc, dar structurile cu n_t egal cu 3, 4, 6, 8 sînt bine cunoscute. Se vede că înlocuirea beriliului cu litiu în Be_6N_4 trebuie să se oprească la $Be_4Li_4N_4$ (BeLiN), deoarece substituția în coordinare implică mai mult de opt octaedri care să se întîlnească în fiecare atom de azot. Termenul final al seriei ar trebui să fie $Li_{12}N_4$ (Li_3N), în care presupunînd coordinația tetraedrică a litiului, fiecare azot trebuie să fie comun cu 12 tetraedri LiN_4.

Tabelul 4.27

Exemple de azoturi cu n_t diferit

n_t	Compus	Tip de structură
3	Ge_3N_4	Fenacit Be_2SiO_4
4	Al_4N_4(AlN)	Blendă sau würtzit
5	($Al_2Be_3N_4$)	—
6	Ca_6N_4(Ca_3N_2)	Anti-Mn_2O_3
7	($Be_5Li_2N_4$)	—
8	$Be_4Li_4N_4$(BeLiN)	Anti-CaF_2

În general, se pot deduce limitările de substituție a unui metal M^{m+} de către Li^+ coordinat tetraedric în azoturi, în modul următor. Să scriem formula azoturii ternare $(Li_xM^m)_3N_y$. Avem:

$$x+m=y \quad \text{și} \quad 3(x+1)/y \geqslant 2$$

Prima ecuație corespunde balanței sarcinilor, pe cînd a doua arată că numărul de coordinație al azotului nu poate depăși cifra opt, presupu-

Tabelul 4.28

Cationi			Tipuri de elemente													Anioni
1	2	3												—3	—2	—1
H^+																H^-
Li	Be											B	C	N	O	F
Na	Mg	Al											Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		

nînd coordinaţia patru a tuturor atomilor metalici. Urmează că x nu poate depăşi $2m—3$, adică valorile limită ale raportului L : M în azoturi ternare sînt:

Li : M 2 3 4 5 6
$m = 1$ 3 5 7 9

corespunzînd la compuşi ca: LiMgN, Li_3AlN_2, Li_5SiN_3, Li_7VN_4 şi Li_9CrN_5. Toţi aceşti compuşi au fost preparaţi şi au structura antifluorinei. Nu există o limită pentru substituţii ale ionilor cu sarcini mai mari cu ioni cu sarcini mai mari sau egale cu 2, căci termenii finali sînt azoturile binare Ca_3N_2, AlN etc. Restricţiile, care au origine pur geometrică, se aplică numai la substituţia cu Li^+ sau alţi ioni cu o singură sarcină.

Caracteristica structurilor Ge_3N_4, AlN, Ca_3N_2 şi al altor numeroase azoturi ternare cu structura antifluorinei este coordinaţia tetraedrică a atomului metalic, numărul de coordinaţie al azotului fiind de trei, patru, şase, şi opt respectiv. Deci se pare că aceste structuri sînt determinate de tipul de coordinaţie în jurul ionului metalic. Şi alte exemple se pot discuta asemănător.

4.8. Legătura chimică în molecule şi cristale

Tratarea obişnuită a structurii compuşilor anorganici, ţinînd seama de tipurile de legături, ionice, covalente, de hidrogen, van der Waals şi metalice este adesea inadecvată pentru multe clase de compuşi anorganici. Aceasta se vede şi din tabelul 4.28, în care linia plină indică ioni stabili în soluţie apoasă. Ionul O^{2-} se combină cu apa spre a forma

ioni OH^- și ioni H^+ care sînt stabili sub forma H_3^+O. Ionii O^{2-} există în oxizi solizi. Ionii S^{2-}, N^{3-} și P^{3-} există în compușii solizi ai celor mai electropozitive elemente. Elementele B, C și Si nu formează nici anioni nici cationi. Elementele de la mijlocul sistemului au caracter slab ionic în stare cristalină, cu excepția unor oxo- și fluorocompuși în trepte inferioare de valență, care au caracter ionic apreciabil.

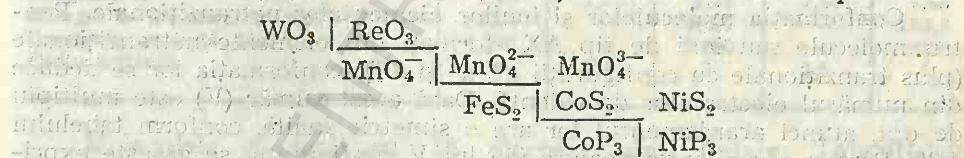
Legătura chimică în compușii nemetalelor între ei este esențial covalentă, dar există compuși binari ai nemetalelor cu metalele cele mai electropozitive care sînt esențiali ionici (oxizi, fluoruri, sulfuri etc.). Legătura în compușii semi-metalelor este intermediară între cea covalentă și metalică.

Legătura chimică în mulți compuși cristalini trebuie considerată intermediară. Cînd există ioni complecși se recunosc ușor mai multe tipuri de legături în același cristal. În multe cazuri de cristale simple problema este complicată, ca de exemplu în RuO_2 (cu o structură de tip rutil), în care interacțiile electronice conferă conductibilitate metalică, datorită legăturilor de un singur tip metal-oxigen.

În sisteme în care nu are loc o suprapunere apreciabilă a densității electronice, interacțiile variază de la cele pur ionice prin ion-dipolice, dipol-dipol, ion-dipol indus, dipol-dipol indus la dipol indus-dipol indus (van der Waals). În sisteme în care are loc împerecherea electronilor între atomi, avem diferite tipuri de legături covalente cu grade diferite de delocalizare, trecînd la limită în legătură metalică.

Pe această cale se descriu compușii intermetalici care au proprietăți caracteristice electrice. Legătura metal-metal dintr-o serie de compuși nu trebuie privită ca mult diferită de legătura covalentă.

Anumite cristale și molecule cu electroni deficitari au comun cu metalele faptul că posedă mai multe orbitale decît electroni de valență. De asemenea, este important să recunoaștem sistemele cu un exces de electroni față de cei necesari la formarea legăturilor primare. Între acești compuși includem sub-compuși ca Cs_3O, Ca_2N, ThI_2, molecule și ioni cu perechi inerte, compuși ai metalelor tranziționale ca cei din dreapta liniei:



În astfel de compuși se pot localiza interacții între un număr mic de atomi metalici (ca în MoO_2, NbI_4) sau delocalizări ale unui număr limitat de electroni care duc la conducție metalică.

Lungimea legăturilor covalente. Lungimea legăturilor a fost discutată ținînd seamă de un set de raze de legătură ale elementelor, care au fost aplicate cristalelor metalice, ionice și moleculare.

Razele covalente au fost determinate din distanța M—M, din molecule sau cristale în care M formează 8-*N* legături (luînd 1/2 din distanță, *N* numărul grupei).

S-a admis *legea aditivității razelor*. Lungimea legăturilor M—M este în general egală sau puțin mai mică decît cea prevăzută de legea aditivi-

tății. Scurtări ale distanțelor se pun pe seama apariției dublelor și triplelor legături. Scurtarea datorită legăturilor π este în acord cu valorile frecvențelor de vibrație, ceea ce se observă din tabelul 4.29 pentru legătura S—O. Abaterile dintre principiul aditivității razelor și valorile observate au fost explicate prin caracterul ionic, care se reflectă în *ecuația V. Schomaker* și *D. P. Stevenson* (1941).

$$r_{AB}=r_A+r_B-0{,}09(X_A-X_B)$$

unde X_A și X_B sînt electronegativitățile respective. Există cazuri cînd nici această corecție nu este suficientă.

W. L. Bragg (1920) și J. C. Slater (1964) [6] au adoptat alt set de raze aplicabil legăturilor în toate tipurile de molecule și cristale, calculate din razele densității maxime radiale de sarcină a păturii externe a atomilor.

Tabelul 4.29

Corelația lungimea legăturii sulf-oxigen cu frecvența

Moleculă	Frecvență de vibrație [cm^{-1}]	Lungime [Å]
SO	1 124	1,49
Cl_2SO	1 239	1,45
SO_2	1 256	1,43
F_2SO	1 312	1,41

Tabelul 4.30

Simetria legăturilor

Număr electroni V	Multipli de opt	Simetria legăturilor
16	16/2	Coliniare
24	24/3	Coplanare
32	32/4	Tetraedrice
40	40/5	Bipiramidă trigonală
48	48/6	Octaedrice
56	56/7	Bipiramidă pentagonală

Conformația moleculelor și ionilor elementelor netranziționale. Pentru molecule sau ioni de tip AX_n formați din elemente netranziționale (plus tranziționale cu configurații d^0, d^5 și d^{10}), conformația lor se deduce din numărul electronilor de valență. Dacă acest număr (*V*) este multiplu de opt, atunci aranjamentul lor are o simetrie înaltă, conform tabelului 4.30. Pentru cazuri intermediare ale lui *V* configurația se găsește exprimînd pe *V* astfel:

$$V=8n+2m \text{ sau } V=8n+2m+1 \ (V \text{ impar})$$

unde *n* sînt liganzii și *m* perechile de electroni. Pentru $V=32$ ($n=4$ și $m=0$) aranjamentul este tetraedric, pentru $V=26$ ($n=3$ și $m=1$) aranjamentul este piramidal și pentru $V=20$ ($n=2$, $m=2$) aranjamentul este unghiular.

De exemplu o structură de triunghi echilateral se poate prevedea dacă toți liganzii sînt de același fel. Deviații de la unghiul de 120° sînt de prevăzut pentru molecule ca $COCl_2$, NFO_2.

Pentru un număr mai mare de perechi de electroni decît numărul legăturilor, există diferite moduri de aranjare a perechilor de electroni.

Astfel, în cazul ICl_4^- există două posibilităţi de aranjare a dubleţilor şi legăturilor într-un octaedru (fig. 4.38). La fel pentru tetraedrul neregulat $TeCl_4$, pentru structura în T a ClF_3 şi configuraţia liniară ICl_2^- nu există numai aranjamente derivabile din bipiramida trigonală pentru una, două şi trei perechi neparticipante. Dacă admitem că repulsia între electronii de valenţă descreşte în ordinea [7]:

$$n:n > n:p > p:p$$

unde *n* reprezintă perechi neparticipante şi *p* perechi participante, este de aşteptat să se adopte structura a) din fig. 4.38, deci structura ICl_4^- este plan-pătrată. În $TeCl_4$ perechea neparticipantă ocupă o poziţie ecuatorială şi una axială.

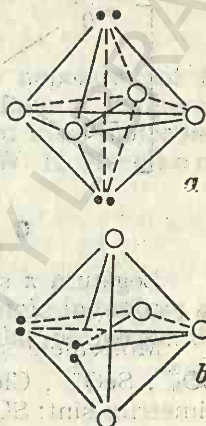


Fig. 4.38. Structuri alternative pentru ICl_4^-.

Grupul de 10—14 electroni poate fi aranjat în moleculele diatomice în mod simetric, astfel:

10	11	12	13	14
2:6:2	3:5:3	4:4:4	5:3:5	6:2:6

Pe măsură ce se adaugă electroni, numărul de legături scade de la 6 la 2, legătura slăbeşte şi se lungeşte conform tabelului 4.31.

Tabelul 4.31

Specii cu 10—14 electroni

	10	11	12	13	14
	N_2	O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}
Lungime, Å	1,10	1,12	1,21	1,30	1,48
Energie de disociere, kJ mol^{-1}	941,4	—	493,7	—	154,8
Constanta de forţă, Nm^{-1}	2 290	—	1 180	—	383
Ordin legătură	3	2,5	2	1,5	1

Moleculele şi ionii cu 16 electroni sînt liniare: $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Au(NH_3)_2]^+$, AuCl, $AuCl_2^-$, ,halogenurile mercurului, CO_2, NO_2^+, N_2O, NCO^- etc.

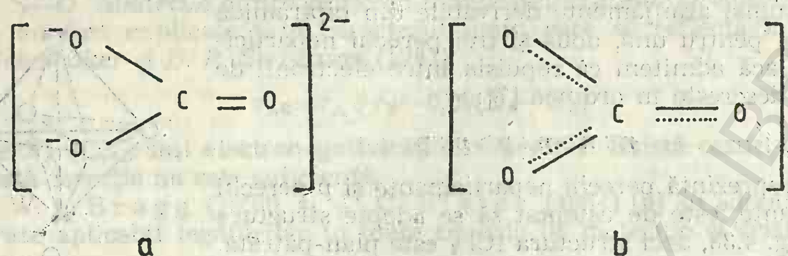
Moleculele şi ionii cu 18 electroni au structura unghiulară: MF_2 (M=Si, Ge, Ti), MX_2 (M=Sn, Pb), NOX (X=F, Cl, Br), NO_2^-, O_3, ClO_2^+, (din ClO_2AsF_6), S_2O, SO_2, NO(OH) etc.

Grupul cu 22 electroni este liniar: ClB_2^-, $BrCl_2^-$, IX_2^-, Br_3^-, I_3^-, KrF_2, XeF_2.

Moleculele şi ionii cu 24 electroni au structură plană trigonală: BO_3^{3-}, CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_3, BX_3, COX_2, NO_2X şi NOF_2^+ din sărurile $(NOF_2)BF_4$ şi NOF_2AsF_6.

Ionul CO_3^{2-} posedă o dublă legătură. Din cauza delocalizării electronilor π, sarcina este aceeaşi pe fiecare atom de oxigen şi deci o treime

dintr-o legătură dublă. Deci din cele două formule ale CO_3^{2-} date mai jos, formula b) este mai corectă.

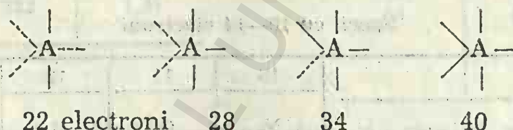


Legătura π stabilizează starea de hibridizare sp^2 a atomului de carbon în CO_3^{2-}.

Moleculele și ionii cu 26 electroni prezintă o structură piramidală: SO_3^{2-}, SeO_3^{2-}, ClO_3^-, BrO_3^-, IO_3^- și XeO_3. Molecule piramidale mai puțin simetrice sînt: $SOCl_2$, ClO_2F, $SnCl_3^-$, NF_3, PX_3 etc.

Moleculele și ionii cu 32 electroni au structură tetraedrică: $[B(OH)_4]^-$, SiC_4^{4-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-} ClO_4^-, XeO_4, PO_3X^{2-}, SO_3X^-, ClO_3F, $PO_2X_2^-$, SO_2X_2, POF_3, BF_4^-, SiX_4, PX_4^+, $BeCl_4^{2-}$, $AlCl_4^-$.

Aranjamentul trigonal bipiramidal pentru cinci perechi de electroni se poate face astfel:



22 electroni 28 34 40

Nu există un aranjament de cinci legături echivalente în jurul unui atom în afară de cel pentagonal plan.

Grupul cu 28 electroni are formă de T: ClF_3, BrF_3, SCl_3^-. Grupul cu 34 electroni prezintă o structură derivată din bipiramida trigonală: SF_4, SCl_4, SiF_4, $TeCl_4$, $IO_2F_2^-$, BrF_4^-. Grupul cu 40 electroni corespunde la structura de bipiramidă trigonală. Grupul de 48 electroni conține numeroase molecule și ioni octaedrici: $(Te(OH)_6$, $IO(OH)_5$, TeO_6^{6-}, IO_6^{5-}, XeO_6^{4-}, IOF_5, AlF_6^{3-}, SiF_6^{2-}, PF_6^-, SF_6 etc. Molecula IF_7 posedă 56 electroni și probabil structura ei este o bipiramidă pentagonală.

Ionii $Sb^{III}X_6^{3-}$, TeX_6^{2-}, IF_6^-, XeF_6 cu 50 electroni posedă un dublet în plus față de cei necesari pentru șase legături. Structura unor compuși — $(NH_4)_2TeCl_6$ și K_2TeBr_6 — este octaedrică. Perechea în plus a fost considerată stereochimic inertă. Există discuții asupra configurației XeF_6 care nu este nici octaedrică nici bipiramidală pentagonală. Aceasta poate fi descrisă ca XeF_5^+ piramidă tetragonală și F^-.

Elementele cu electroni impari în grupe AX_2 se dimerizează la $X_2A\text{-}AX_2$. Efectul asupra stereochimiei la adaosul unui electron și apoi a unui dublet se observă din seria NO_2^+ (liniar) și NO_2 și NO_3^- (ambii unghiulari).

Alte serii analoge sînt: ClO_2^+, ClO_2 și ClO_2^- și asemănător: SO_2^+, SO_2 și SO_2^-. Pe cînd NO_2 are tendința de dimerizare, ClO_2 nu are această tendință, iar SO_2^- există numai în $S_2O_4^{2-}$. Se cunoaște numai o specie cu 19 electroni NF_2, dar există dimerii N_2F_4, P_2F_4, P_2Cl_4, P_2I_4.

Legătura van der Waals. Elementele și moleculele nepolare pot fi lichefiate și solidificate în condiții convenabile de presiune și temperatură. Aceste fenomene reflectă existența unor interacțiuni între molecule. Pentru moleculele cu moment de dipol permanent (μ) W. H. Keesom (1912—1922) a calculat o energie de atracție:

$$E_K = -\frac{2\mu^2}{3r^6kT}$$

la distanța r. Pentru interacția dintre un dipol și momentele induse de el în moleculele vecine P. Debye (1920—1921) a calculat o energie de atracție:

$$E_K = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6}$$

unde α este polarizabilitatea. Luînd în considerare interacții între dipolii permanenți și cei induși ai moleculelor de apă, se poate calcula căldura de vaporizare a apei, care concordă bine cu datele experimentale.

Pentru molecule nepolare F. London (1930) a calculat o energie de atracție:

$$E_L = -\frac{3I\alpha^2}{4r^6}$$

pentru particule de un singur tip cu potențial de ionizare I sau $-\frac{3I_1I_2\alpha_1\alpha_2}{2r^6(I_1+I_2)}$ pentru particule de două tipuri. Pentru molecule nepolare *energia London* este singura contribuție la energia de rețea.

Folosind relația lui London se poate calcula căldura de sublimare a unor gaze care concordă cu cea determinată experimental.

Valorile E_K și E_D cresc cu momentul de dipol. Distanțele dintre atomii nelegați au fost comparate cu suma razelor van der Waals, presupunînd că acestea sînt apropiate de razele ionice.

Intervenția forțelor van der Waals explică vîscozitatea și rezistența la curgere, miscibilitatea reciprocă a lichidelor, solubilitatea neelectroliților solizi sau gazoși în lichide, solubilitatea gazelor nepolare, clivajul unor cristale moleculare.

Cristalizează în structuri cu forțe van der Waals între pături: $CdCl_2$, CdI_2, MoS_2, WS_2, $CrCl_3$, BiF_3, HgI_2, $HgBr_2$ etc.

Legătura metal-metal. În structura metalelor atomii nu pot fi legați prin legături localizate de doi electroni, deoarece numărul electronilor de valență într-un atom este insuficient spre a forma legături cu toți vecinii săi. Astfel, litiul care este cristalizat într-o rețea cubică sau una cubică centrată are opt vecini în cristal. Spre a se forma opt legături de doi electroni localizate, fiecare atom de litiu trebuie să furnizeze opt

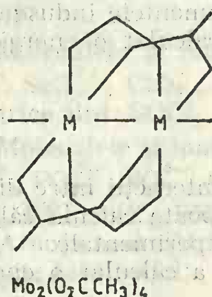
electroni; ori litiul are numai un electron de valență. De aici decurge necesitatea legăturilor nelocalizate în metale.

Legături între atomii aceluiași element se formează atunci cînd un compus conține preponderent atomi de un singur fel. Aceste legături se formează fie că este vorba de compuși cristalini ca $CsSi_8$, CdP_4, BeB_{12}, $Li_{15}Si_4$, Cs_3O, Ta_6S, fie că este vorba de molecule ca S_7NH.

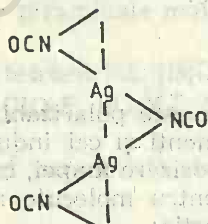
Există o serie de molecule sau ioni care conțin atomi de metal legați direct: X—Hg—Hg—X, $Mn_2(CO)_{10}$, $Cl_4Re{\equiv}ReCl_4$, Bi_9^{5+}, Ge_2H_6, Sn_2H_6.

Metalele subgrupelor B și unele metale de tranziție formează compuși în care există legături metal-metal între două elemente diferite: $(C_6H_5)_3Sn—Mn(CO)_5$, $(C_6H_5)_3Sn—Fe(CO)_2C_5H_5$ etc.

Altă categorie de ioni și molecule conțin atomi de metal direct legați și liganzi în punte. Cîteva exemple în acest sens sînt:







Dioxidul de ruteniu are structura normală a rutilului cu atomi de metal echidistanți în lanț, dar conductivitatea mare electrică sugerează o stare de oxidare mai mare decît patru, adică o anumită delocalizare a electronilor care se suprapun peste orbitalele metalului și oxigenului.

Există o categorie de substanțe fără legături directe metal-metal, dar care conțin atomi metalici la distanțe mici, ca de exemplu NbI_4. Tetraiodura de niobiu conține lanțuri legate prin laturi cu distanțe alternante Nb—Nb scurte și lungi.

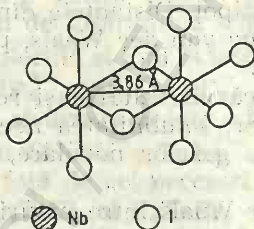


Fig. 4.39. Structura α-NbI_4.

Tabelul 4.32

Tipuri de clusteri

Tip	Structuri 2D	Structuri 3D
M_6X_8	$MoCl_2$, WCl_2	Nb_6I_{11}
M_6X_{12}	Nb_6Cl_{14}, Ta_6I_{14}	Nb_6F_{15}, Nb_6Cl_{15}

Compusul NbI_4 este polimorf. Forma α constă din lanțuri infinite de octaedri NbI_6 care își împerechează două laturi opuse (fig. 4.39).

Din aceeași categorie fac parte clusterii din tabelul 4.32 și alți compuși ca Re_3Cl_9 și Re_3I_9.

Legăturile metal-metal domină chimia niobiului și tantalului [8]. Deși nu se cunoaște o dihalogenură NbX_2 s-au caracterizat compușii: $MX_{1,83}$, $MX_{2,33}$, $MX_{2,50}$, $MX_{2,67}$, $MX_{2,83}$, $MX_{3,00}$ și $MX_{4,00}$.

Compusul $NbI_{1,83}$ constă dintr-un octaedru turtit din șase atomi de niobiu la distanță 2,85 Å. Cei opt ioni iod sînt așezați simetric pe fețele octaedrului sau ale clusterului. Mai există șase ioni de iod pe direcția vîrfurilor clusterului metalic (fig. 4.40).

Compusul $NbCl_{2,33}$ ($[Nb_6Cl_{12}]Cl_2$) este slab paramagnetic. Se cunosc compuși cu stoechiometria $MX_{2,5}$ ($[Nb_6F_{12}]F_3$). Prin oxidarea ionilor $[M_6X_{12}]^{2+}$ (M=Nb, X=Cl) se obțin ioni $[M_6X_{12}]^{3+}$, $[M_6X_{12}]^{4+}$.

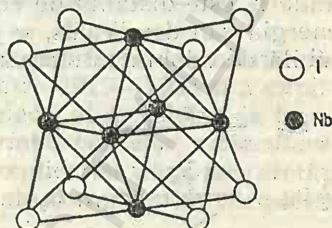


Fig. 4.40. Structura $NbI_{1,83}$.

Deși se așteaptă să existe un electron impar pe metalul din cluster, momentele magnetice sînt slabe și substanța nu are comportare conform legii Curie-Weiss. Deci există un superschimb între clusteri în cristal.

Diclorura de molibden ($MoCl_2$) este un cluster octaedric. În acord cu determinările de raze X, formula sa este $[Mo_6Cl_8]Cl_4$. Atomii de clor din ionul $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ se găsesc în vîrfurile unui cub, iar cei de molibden aproape de mijlocul fețelor cubului. Distanța Mo—Mo este circa 2,6 Å în $(Mo_6Cl_8)^{4+}$ și 2,72 Å în metal. Grupa cluster este stabilă și poate trece în alți compuși fără să se altereze.

Altă categorie de cristale finite mono- sau bidimensionale cu legături metal-metal include halogenuri și calcogenuri (de obicei subcompuși bogați în metal), în care pozițiile metalului și nemetalului sînt interschimbate. Antilanțurile și păturile sînt legate la suprafață prin legături între atomii metalici. Există oxizi bogați în metal în care unitățile finite sînt legate prin legături metal-metal (Rb_9O_2). Unitățile finite pot fi inserate în metal: Rb_6O ($Rb_9O_2 \cdot Rb_3$).

Legătura ionică. Singurul tip de legătură care se poate descrie mulțumitor de fizica clasică este legătura ionică.

Ionii fiind sarcini sferice al căror cîmp este distribuit uniform în toate direcțiile, ei pot atrage ioni de semn opus din orice direcție. Altfel spus, legătura ionică nu este dirijată în spațiu.

Numărul de coordinație al unui compus ionic nu depinde în esență de structura electronică a elementelor, ci de relațiile între razele ionilor. Poliedrele de coordinație se întîlnesc în rețelele cristaline.

Energia de rețea pentru un mol de cristal NaCl este energia degajată la apropierea unui mol de ioni gazoși care vin de la infinit și se inserează într-un cristal solid. Potențialul care acționează asupra unui ion (anion P_a și cation P_c), notînd cu *A constanta Madelung*, este:

$$P_c = -P_a = -\frac{6e}{r} + \frac{12e}{r\sqrt{2}} - \frac{8e}{r\sqrt{3}} + \frac{6e}{2r} - \ldots = -A\frac{e}{r}$$

Cu aceasta, energia coulombiană se poate scrie:

$$U = -N\frac{Ae^2}{r}$$

Introducînd, după M. B o r n, un termen de repulsie B/r^n necoulombian și impunînd condiția ca U să fie minimă, se poate determina constanta B. Energia de rețea devine:

$$U = -N \frac{Ae^2}{r_e}\left(1-\frac{1}{n}\right)$$

unde r_e este distanța de echilibru între ioni, în cristal. Ținînd seama și de energia van der Waals, se poate aprecia că aceasta poate fi făcută responsabilă de adoptarea structurii de tip CsCl de către CsCl, CsBr și CsI.

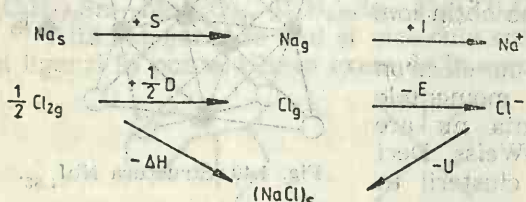


Fig. 4.41. Ciclul Haber—Born pentru NaCl.

Energia de rețea se poate determina indirect din *ciclul F. Haber — M. Born*. Pentru NaCl acesta este dat în figura 4.41, cînd S este căldura de sublimare, D căldura de disociere, I energia de ionizare, E afinitatea electronică, U energia de rețea și H căldura de formare. Rezultă relația:

$$\Delta H = U - I - S + E - 1/2D$$

Există un număr de halogenuri alcaline pentru care energia de rețea calcalută direct sau indirect coincide cu cea experimentală.

A. L a n d é (1920) a determinat razele ionilor halogen din halogenurile de litiu, presupunînd halogenii în contact și împărțind la doi distanța dintre doi ioni de halogen. W. L. B r a g g (1927) a determinat raza ionului O^{2-} efectuînd măsurători de distanță anion—anion în silicați. I. A. W a s a s t j e r n a (1923) a împărțit distanțele interatomice din halogenurile alcaline în raportul refracțiilor molare ale ionilor V. M. G o l d s c h m i d t (1926) a adoptat valorile lui *Wasastjerna* pentru F^- (1,33 Å) și a extins lista folosind alte distanțe determinate, în care intrau și ioni de fluor și oxigen. Razele calculate de L. P a u l i n g împărțind distanțele observate la raportul invers al sarcinilor nucleare efective se numesc *raze univalente ale ionilor* (*sistematica L. Pauling, M. L. Huggins*, 1934). Se mai cunoaște *sistematica V. Schomaker, D. P. Stevensen* (1941) și *W. Gordy* (1947).

Razele tetraedrice au fost determinate din compuși MX cu structura ZnS, iar razele octaedrice au fost determinate din compuși cu structura piritei.

Listele recente de raze ionice conțin numai razele F^- și O^{2-} și se aplică numai fluorurilor și oxizilor. Chiar în cazul florurilor și oxizilor există numai cîțiva compuși cu structuri simetrice și distanțe egale la cei mai apropiați vecini. În multe structuri grupele de coordinație sînt deformate, ceea ce indică un caracter covalent. Se utilizează raze pentru anumite numere de coordinație ale cationilor și raze diferite pentru ionii metalici cu spin maxim sau minim. Cu toate diferențele între diferitele seturi de raze, ele furnizează o idee despre volumul relativ al ionilor.

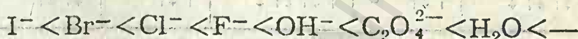
Un ion pozitiv este mai mic decît atomul neutru și acesta mai mic decît anionul respectiv. Într-o serie izoelectronică de ioni razele scad cu creșterea sarcinii pozitive, dar nu cresc comparabil cu creșterea sarcinii negative.

Cei mai mulți cationi sînt mai mici decît anionii. Razele ionilor $4f(M^{3+})$ scad cu creșterea numărului atomic. Din cauza contracției lantanidelor anumite perechi de ioni au practic raze identice (Zr și Hf, Nb și Ta). Un fenomen analog se repetă la ionii $5f$.

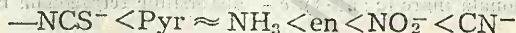
Teoria electrostatică a cîmpului cristalin a fost dezvoltată de H. Bethe (1929) și I. H. Van Vleck et al. între 1929—1935 și a explicat proprietățile magnetice ale compușilor complecși ai metalelor de tranziție. J. H. Van Vleck [9] a sugerat *teoria orbitalelor moleculare*. Ambele teorii s-au aplicat după 1950, pentru explicarea unor proprietăți spectroscopice, termodinamice și stereochimice ale complecșilor metalelor de tranziție.

Vom lua în considerare aici numai unele probleme privind geometria structurii moleculelor și cristalelor.

Cînd un ion tranzițional este introdus într-un cîmp tetraedric sau octaedric, cele cinci orbitale d se scindează în două grupe e_g și t_{2g}. Liganzii se clasifică după capacitatea lor de scindare a orbitalilor d (seria spectrochimică):



$$I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O <—$$



$$—NCS^- < Pyr \approx NH_3 < en < NO_2^- < CN^-$$

Diferența de energie dintre grupele e_g și t_{2g}, notată cu Δ, crește de la stînga la dreapta. Dacă Δ este mare, cît mai mulți electroni posibili ocupă orbitalele cu energie joasă, care într-o înconjurare octaedrică sînt orbitalele t_{2g} și în una tetraedrică sînt orbitalele e, în timp ce dacă Δ este mic, electronii se distribuie astfel ca să se obțină numărul maxim de spini paraleli. În tabelul 4.33 se observă această repartiție din care se elimină cazurile cu spin mic (cîmp puternic) pentru complecșii tetraedrici care nu se cunosc. Împerecherea spinilor este determinată de electronegativitate mare a metalului (număr atomic și valență mare) și electronegativitate mică a liganzilor care au o pereche de electroni neparticipanți capabili de a forma legături $d_\pi—p_\pi$ și $d_\pi—d_\pi$ prin suprapunerea orbitalelor p_π sau d_π cu orbitalele t_{2g} pline ale metalului.

Pentru o configurație $(t_{2g})^m(e_g)^n$ energia de stabilizare [10] în cîmp octaedric este $\Delta_{oct}(4m—6n)/10$. Energia de stabilizare în cîmp slab octaedric se observă la ionii d^3 (V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}) și d^8 (Ni^{2+}). Pentru cazul tetraedric energia de stabilizare este $\Delta_{tetr}(6p—4q)/10$ pentru o configurație $(e)^p(t_2)^q$ și are un maxim la d^2 (Ti^{2+}, V^{3+}) și d^7 (Co^{2+}). Aceste constatări indică faptul că complecșii Co(II) tind să fie tetraedrici, pe cînd cei ai Ni(II) octaedrici. În structura normală a spinelului pentru oxizii complecși AB_2O_4 atomul A ocupă locurile tetraedrice și B cele octaedrice. Cînd ocuparea nivelelor este nesimetrică are loc o distorsiune a tetraedrului sau octaedrului de coordinație *(efect Jahn-Teller)*.

Pentru cîmpul slab, în complecșii octaedrici fenomenul se observă la configurațiile d^4 (Cr^{2+}, Mn^{3+}) și d^9 (Cu^{2+}). Pentru un ion central cu con-

Tabelul 4.33

Structura electronică a ionilor metalelor de tranziţie

Număr electroni d	Înconjurare octaedrică				Înconjurare tetraedrică		
	Cîmp slab		Cîmp puternic		Cîmp slab		
	t_{2g}	e_g	t_{2g}	e_g	e	t_2	
1	↑		↑		↑		
2	↑↑		↑↑		↑↑		
3	↑↑↑		↑↑↑		↑↑↑		*b*
4	↑↑↑	↑ *a*	↑↓↑↑		↑↑	↑↑	*c*
5	↑↑↑	↑↑	↑↓↑↓↑		↑↑	↑↑↑	
6	↑↓↑↑	↑↑	↑↓↑↓↑↓		↑↓↑	↑↑↑	
7	↓↑↓↑↓	↑↑	↑↓↑↓↑↓	↑	↑↓↑↓	↑↑↑	
8	↑↓↑↓↑↓	↑↑	↑↓↑↓↑↓	↑↑	↑↓↑↓	↑↓↑↑	*b*
9	↑↓↑↓↑↓	↑↓↑ *a*	↑↓↑↓↑↓	↑↓↑	↓↑↓↑	↑↓↑↓↑	*c*

a, *b* — distorsiune tetragonală mare ($c : a > 1$); *c* — distorsiune tetragonală mare ($c : a < 1$).

figuraţia d^4 (Cr^{2+}, Mn^{3+}), configuraţia electronică a complexului este $(\sigma)^{12}(\pi^n d)^3(\sigma^*)^1$, iar pentru un ion central cu configuraţie d^9 (Cu^{2+}), configuraţia electronică a complexului este $(\sigma)^{12}(\pi^n d)^6(\sigma^*)^3$. Prezenţa unuia ($d^4$) sau trei ($d^9$) electroni în orbitale de antilegătură σ^* slăbeşte două din cele şase legături σ metal—ligand. Dacă Δ este mare distorsiunea transformă octaedrul într-un pătrat.

Distorsiunea tetragonală se realizează prin extensiune ($c : a > 1$). Distorsiunea se observă la CuF_2 şi CrF_2 (în comparaţie cu coordinaţia octaedrică a Cr^{3+} în CrF_3).

În coordinaţia tetraedrică orbitalele t_2 au energie mai mare şi distorsiuni Jahn-Teller sînt de aşteptat pentru configuraţiile d^3, d^4, d^8 şi d^9. Exemple de coordinaţie tetraedrică distorsionată se observă la spinelii $CuCr_2O_4$ şi $NiCr_2O_4$ care conţin respectiv Cu^{2+} (d^9) şi Ni^{2+} (d^8).

Bibliografie

1. CODARCEA AL.; *Mineralogie vol. I. Cristalografia*, Ed. didactică şi pedagogică (1965)
2. DIMITRIEV I. S.; *Moleküle ohne chemische Bindungen*, V.E.B. Deutsche Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig (1982)

3. Mem. Soc. Ital. Sci.; 3, 14—75 (1907)
4. WELLS A. F.; *Structural Inorganic Chemistry*, 4 ed. Clarendon Press, Oxford (1975)
5. PAULING L.; *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals, 3-nd ed.* Cornell University Press, Ithaca, New York (1960)
6. SLATER J. C.; *J. Chem. Phys.*, 41, 3199 (1964)
7. GILLESPIE R. J., NYHOLM R. S.; *The Stereochemistry of Inorganic Molecules and Complex Ions. Progress in Stereochemistry* I, Butterworths, London (1958)
8. COTTON F. A.; *Progress in Inorganic Chemistry*, Interscience Publishers, New York (1968)
9. Van VLECK J. H., SHERMAN A.; *Review of modern Physics*, 7, 167—228 (1935)
10. SCHLÄFER H. L., GLIEMANN G.; *Basic Principles of Ligand Field Theory*, Wiley-Interscience London (1969)

5 Structura halogenurilor

Caracterizare generală [1]. Elementele fluor și iod se aseamănă foarte puțin. Elementele care pot utiliza numai patru orbitale, *s* și *p*, se deosebesc de cele care pot utiliza și orbitale *d*. Fluorul, cel mai electronegativ element, se combină direct cu toate nemetalele (excepție N_2 și He, Ne, Ar) și metalele, rezultînd fluoruri în trepte superioare de oxidare (AgF_2, CoF_3, RuF_5, OsF_6, IrF_6, PtF_6, AsF_5, SF_6, IF_7), pe cînd cele mai superioare cloruri sînt: $AsCl_3$, SCl_4, ICl_3 și $OsCl_4$.

Fluorurile sînt substanțe cristaline cu puncte de topire mari. Fluorul are numărul de coordinație șase în NaF și patru în CaF_2. Fluorurile covalente sînt gaze sau lichide. Fluorurile cu polaritate mare a legăturii sînt intermediare între fluorurile ionice și covalente. Acestea sînt substanțe cristaline. Atomii de fluor sînt în stări de hibridizare sp^3, sp^2 sau sp. Stările de hibridizare ale fluorului sînt stabilizate de energia rețelei cristaline.

Cu excepția halogenurilor alcaline, cele mai multe fluoruri au structuri diferite de acelea ale altor halogenuri ale aceluiași metal. Un număr de difluoruri au aceleași structuri cristaline ca și dioxizii, datorită faptului că raza ionului de fluor (1,36 Å) este comparabilă cu cea a ionului O^{2-} (1,40 Å), pe cînd diclorurile, dibromurile și diiodurile au în multe cazuri structuri similare cu cele ale disulfurilor, diselenurilor și ditelururilor [2].

Fluorul formează cele mai puternice legături de hidrogen. Clorul și bromul formează cel mult patru legături cu oxigenul și își depășesc acest număr numai în combinații cu fluorul (ClF_5, BrF_5, BrF_6^-), pe cînd iodul este hexacovalent în unii oxo-compuși și formează o heptafluorură.

În seria F—Cl—Br—I—At, orbitalele *d* și chiar *f* încep să joace un rol din ce în ce mai important. În acest sens molecula IF_7 cu configurație de bipiramidă pentagonală corespunde unei hibridizări sp^3d^2f a iodului.

Iodurile sînt, în general, solide cristaline cu o culoare mai intensă decît bromurile și clorurile corespunzătoare, diferența fiind mai netă pentru compușii poliiodați. Solubilitatea iodurilor este mai mică decît a bromurilor și clorurilor corespunzătoare.

Stereochimia clorului, bromului și iodului este dominată de faptul că un grup de electroni de valență de 8, 10, 12 și 14 electroni se pot aranja tetraedric, trigonal bipiramidal, octaedric și pentagonal bipiramidal. Ste-

reochimia compușilor halogenilor este puțin afectată de legăturile π din oxo-ioni. În tabelul 5.1 sînt prezentate o serie de exemple.

Tabelul 5.1

Stereochimia clorului, bromului și iodului

Perechi de electroni	Hibridizare	Perechi neparticipante	Aranjamentul legăturilor	Exemple
4	sp^3	0	Tetraedric	ClO_4^-, IO_4^-
		1	Trigonal piram.	ClO_3^-, BrO_3^-, HIO_3
		2	Unghiular	ClO_2^-, BrF_2^+, IR_2^+
5	$sp^3d_{z^2}$	0	Trig. bipiram.	IO_5^{3-}
		1	Tetr. distorsat	$IO_2F_2^-$
		2	Formă T	ClF_3, BrF_3, $RICl_2$
		3	Coliniar	I_3^-, ICl_2^-, $BrICl^-$
6	$sp^3d^2\gamma$	0	Octaedric	IO_6^{5-}
		1	Piram. pătr.	BrF_5
		2	Plan-pătrată	BrF_4^-, ICl_4^-
7	$sp^3d_\gamma^2d_\varepsilon$	0	Bipir. pent.	IF_7
		1	Oct. distorsat	IF_6^-

5.1. Halogenurile metalelor [3]

Puține halogenuri metalice constau din molecule finite în stare cristalină. Deoarece la vaporizare sau topire acestea se transformă în molecule, pe cînd halogenurile ionice se transformă în ioni, trebuie luată în considerare structura halogenurilor în cele trei stări de agregare. Cele mai multe metale tranziționale și toate metalele din subgrupele B formează mai multe halogenuri cu un halogen dat (ex. CrF, CrF_2, CrF_3, CrF_4, CrF_5 și CrF_6). Unele sînt polimorfe. Se cunosc halogenuri care conțin mai mult decît un halogen. Unele halogenuri conțin metalul în două stări de oxidare ($Ga^IGa^{III}Cl_4$ sau $GaCl_2$ etc.). Halogenurile colorate: $SmF_{2,00-2,14}$ (cubică), $SmF_{2,35}$ (tetragonală), $SmF_{2,41-2,46}$ (romboedrică) au compoziție între SmF_2 și SmF_3 și rezultă prin adaos de ioni F^- în structura SmF_2, însoțită de înlocuirea unor ioni Sm^{2+} cu Sm^{3+}.

Există multe halogenuri metalice cu legături metal—metal care au proprietăți remarcabile.

Fluorurile [4], în multe cazuri, formează structuri tridimensionale, pe cînd clorurile, bromurile și iodurile formează cristale în pături sau chiar lanțuri complexe. Astfel, de exemplu, FeF_2, PdF_2 și SnO_2 au structura rutilului, pe cînd $FeCl_2$ are o structură stratificată, $PdCl_2$ în lanțuri și SnS_2 una stratificată. Un alt exemplu este furnizat de difluorura de calciu care posedă o rețea ionică tridimensională, pe cînd clorura și dibromura de calciu posedă o structură de tip rutil deformată, iar diiodura de calciu o structură în pături.

Structurile halogenurilor metalice se pot clasifica în *tridimensionale, stratificate, lanțuri* și *moleculare* (tabelul 5.2).

Tabelul 5.2

Structura halogenurilor metalice cristaline

Tip	*NC* (M)	Tridimensional	*NC* (M)	Bidimensional	*NC* (M)	Lanț	*NC* (M)	Moleculară
MX	4	Blendă, würtzit	5+2	TlI (galbenă)	2	AuI		
	6	NaCl						
	8	CsCl						
MX_2	4	Silice	4	HgI_2 (roșie)	3	$SnCl_2$	2	$HgCl_2$
					3	GeF_2		
			6	CdI_2	4	$BeCl_2$		
	6	Rutil					4	Pt_6Cl_{12}
				$CdCl_2$	4	$PdCl_2$		
	6	$CaCl_2$						
	7	SrI_2, EuI_2						
	7+2	$PbCl_2$						
	8	Fluorină						
MX_3	6	ReO_3	6	YCl_3	4	AuF_3	3	SbF_3
				BiI_3				
					6	ZrI_3	4	Al_2Cl_6
	7+2	LaF_3						
	8+1	YF_3	8+1	$PuBr_3$			4	Au_2Cl_6
	9	UCl_3						
MX_4	8	ZrF_4	6	PbF_4	5	TeF_4	4	$SnBr_4$
					6	α-NbI_4	4	SnI_4
					6	$TeCl_4$		
	8	UCl_4	8	ThI_4	6	$ReCl_4$		
MX_5					6	BiF_5	5	$SbCl_5$
	7	β-UF_5			6	CrF_5	6	Nb_2Cl_{10}
					7	$PaCl_5$	6	Mo_4F_{20}
MX_6							6	IrF_6

Majoritatea halogenurilor de tip MX, MX_2 și MX_3 adoptă structuri de la stînga liniei pline a tabelului 5.2. Acestea sînt cristale esențial io-

nice. Structurile respective sînt, majoritatea, tridimensionale, iar numerele de coordinaţie sînt mari, cum rezultă şi din tabelul 5.3. În cele ce urmează ne vom concentra atenţia asupra structurii halogenurilor care nu au fost analizate anterior.

Tabelul 5.3

Vecinătatea unor cristale ionice

Tip	Structură	Vecinătate M	Vecinătate X
MX	CsCl	Cubic	Cubic
	NaCl	Octaedric	Octaedric
MX_2	Rutil	Octaedric	Triunghiular
	Fluorină	Cubic	Tetraedric
MX_3	ReO_3, SeF_3	Octaedric	Liniar

5.1.1. Monohalogenuri

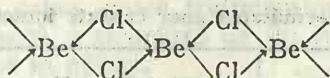
Halogenurile alcaline cristalizează în reţeaua NaCl cu excepţia CsCl, CsBr şi CsI care cristalizează în reţea de tip CsCl. Ultima este mai densă şi sărurile de Na, K, Rb o adoptă sub presiune. Încălzind clorura de cesiu la 469°, aceasta adoptă structura NaCl. Halogenurile de argint AgF, AgCl, AgBr cristalizează în reţea de tip NaCl, iar AgI adoptă această structură sub presiune.

Iodura de argint cristalizează în reţeaua *blendei* (γ-AgI) şi *würtzitului* (β-AgI), fiind aparent metastabilă. Iodura de argint se transformă la 145,8°C într-o formă de temperatură înaltă (α-AgI), care posedă o conductivitate ionică remarcabilă (1,3 $ohm^{-1}cm^{-1}$ la 146°C). În această formă, aranjamentul atomilor de iod este cubic centrat, adică fiecare iod are numai 8 I ca vecini, spre deosebire de formele polimorfe de temperatură joasă în care numărul de coordinaţie al iodului este 12. Măsurători de raze X, marea conductivitate şi autodifuziunea, arată că ionii de argint din α-AgI se mişcă liberi între poziţii bi, tri şi tetracoordinate, între ionii de iod uşor deformabili. Reţeaua de iod îşi păstrează rigiditatea pînă la punctul de topire (557°C). În reţeaua α-AgI, ionii Ag^+ formează un fluid interstiţial, fiind liberi să se mişte prin reţeaua rigidă a ionilor de iod (model structural elaborat de S t o c k). Modificaţia α-AgI este un conductor cationic 100% cu conductivitate ionică surprinzător de mare. Modelul structural nu explică intensitatea liniilor din spectrul de raze X şi nici comportarea anormală a capacităţii calorice. Acestea pot fi interpretate admiţînd existenţa unor defecte de reţea în α-AgI. Iodura de argint perfect pură este stabilă faţă de lumină. Un exces de ioni Ag^+ (γ-AgI) o fac fotosensibilă. Un exces de ioni I^- (β-AgI) o stabilizează faţă de radiaţiile din vizibil.

Halogenurile taliului (TlCl, TlBr şi TlI) cristalizează în reţeaua CsCl şi la presiune înaltă devin conductori metalici. TlF cristalizează în reţeaua NaCl.

5.1.2. Dihalogenuri

Difluorura de beriliu are o structură tetraedrică asemănătoare silicei (α și β-cristobalit și cuarț). Diclorura de beriliu, trimorfă, are o formă liniară stabilă între 403—425°C:



Coordinarea beriliului nu este exact tetraedrică. Unitățile $BeCl_2Be$ sînt puțin alungite în direcția lanțului.

Proprietățile amfotere ale halogenurilor beriliului (BeX_2) explică tendința sa de a forma ioni complecși:



$$BeCl_2 + BeCl_2 \rightleftharpoons BeCl^+ + BeCl_3^-$$

Conductivitatea compușilor topiți ai elementelor amfotere este mai mică decît a celorlalte halogenuri care la topire formează ioni simpli.

Difluorura de beriliu este un polimer Be_nF_{2n} cu structură tridimensională. Atomii de beriliu formează o rețea tip diamant, atomii de fluor se găsesc cîte unul între fiecare doi atomi de beriliu.

Magneziul și metalele *3d* formează dihalogenuri octaedrice. Difluorurile cristalizează în rețea rutil, unele (Cr, Cu) distorsate; diclorurile cristalizează în rețea rutil distorsat (Cr) și diclorură de cadmiu (Mg, Mn, Fe, Co, Ni), iar altele în rețeaua diiodurii de cadmiu (Ti, V, Cu). Dibromurile și diiodurile cristalizează în rețeaua diiodurii de cadmiu, din care cele ale Cr și Cu sînt distorsate.

Difluorurile cu ioni voluminoși (Cd, Cu, Hg, Sr, Pb, Ba) cirstalizează în rețeaua fluorinei cu număr de coordinație opt, iar cele cu cation puțin voluminos (Mg, Ni, Co, Fe, Mn și Zn) în rețeaua rutilului, cu număr de coordinație mic.

Distorsiuni mari (Fe, Cu, Cr) au cauze fundamentale. Astfel, distanțele M—F din CuF_2 și CrF_2 au fost explicate în *teoria cîmpului cristalin* [3].

Unele cloruri și bromuri cu ioni voluminoși (M^{2+} și M^{3+}) cristalizează în rețele ionice, în contrast cu structurile în lanțuri sau pături ale unui număr mare de dicloruri și dibromuri. Astfel, difluorurile de Ca, Sr, Ba, Pb, Eu și diclorura de stronțiu cristalizează în rețeaua fluorinei. Diclorurile de Ba, Pb, Eu, Sm, PbF_2, dibromurile de Ba și Pb, diiodura de bariu cristalizează în rețeaua diclorurii de plumb (fig. 5.1), iar diclorura de calciu și plumb în rețeaua stratificată a diiodurii de cadmiu.

Metalele din a doua și a treia serie de tranziție aproape nu formează difluoruri. Elementele Tc, Rh, Hf, Ta și In nu formează dihalogenuri, formează halogenuri cu numere de oxidare neîntregi (Hf, Nb, Ta) sau formează clusteri (Nb, Ta, Mo, W, Pd, Pt). Singura difluorură, PdF_2, are structura rutilului.

Diclorura de paladiu este trimorfă. Una dintre forme are o structură în lanțuri, iar a doua este un hexamer — Pd_6Cl_{12} (isostructurală cu Pt_6Cl_{12}).

Hexamerii Pd_6Cl_{12} și Pt_6Cl_{12} sînt compuși de *tip cușcă* (clusteri), în care atomii metalici sînt octacoordinați. Atomii de platină formează un cub cu atomii de clor în punte.

Structura α-$PdCl_2$ se observă în figura 5.2. Aceasta constă din lanțuri infinite legate prin punți de atomii de clor.

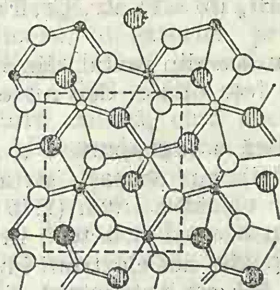


Fig. 5.1. Structura diclorurii de plumb.

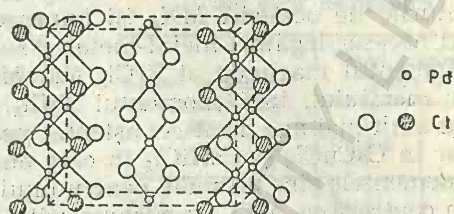


Fig. 5.2. Structura α-$PdCl_2$.

Dihalogenurile metalelor alcalino-pămîntoase ale Cd, Pb, elementelor 4*f* și toriului sînt deosebit de complexe. Această complexitate decurge din faptul că ionii metalici sînt prea mari spre a forma structuri în pături AX_2 și în locul acestora formează structuri cu coordinație 7 și 8 neregulate. Diiodura de toriu (ThI_2), galbenă-aurie, este un conductor metalic. Modificația β-ThI_2 ar fi un compus al toriului tetravalent care s-ar putea reprezenta ca $Th^{4+}(e^-)_2I_2$ cu electroni suplimentari delocalizați în rețea.

Difluorurile lantanidelor cristalizează într-o rețea de tip CaF_2. Conductibilitatea lor metalică se poate interpreta formulîndu-le astfel: $Ln^{3+}(e^-)F_2^-$.

5.1.3. Trihalogenuri

Trihalogenurile prezintă structuri octaedrice (Al, Sc, metale tranziționale, In, Tl), structuri cu coordinație mare (mai ales metale 4*f* și 5*f*) și structuri speciale ale compușilor din grupele B.

Trihalogenurile octaedrice cristalizează în structuri tridimensionale de tip ReO_3 (sau variante), structuri stratificate BiI_3 și YCl_3 și structuri în lanțuri de tip ZrI_3 (cu octaedri legați prin fețe). Abia recent s-a obținut NbF_3 stoechiometrică, avînd structura ReO_3. Se pare că nici-o trifluorură nu adoptă structura cubică a ReO_3, compușii cu această structură fiind nestoechiometrici (valențe mixte) ca $Nb(O, F)_3$, $Mo(O, F)_3$ sau compuși ca Nb^VO_2F. Urme de oxigen stabilizează rețeaua NbF_3 și se pare că există o serie stabilă de cristale mixte între NbO_2F și $NbO_{1,25}F_{1,75}$ de culoare albastră.

Cele mai multe trihalogenuri MF_3 (M=Ru, Mo, Ga, Ti, V, Cr, Fe, Co, Mn, Sc, In, Al) conțin grupe octaedrice legate prin toate vîrfurile cu atomii X aranjați intermediar între o structură hexagonal compactă și cubică compactă. Trihalogenurile hexagonal compacte pure sînt MF_3 (M=Pd, Rh, Ir) și $Pt(O, F)_3$.

Celelalte trihalogenuri adoptă o structură tip BiI_3 hexagonal compactă stratificată (tip $CrCl_3$ de temperatură scăzută), o structură de tip YCl_3 stratificată cubic compactă (tip $CrCl_3$ de temperatură ridicată) și structuri în lanțuri de tip ZrI_3 (MCl_3 cu M=Ti, Ru, Zr, MBr_3 cu M=Ti, Zr, Mo și MI_3 cu M=Ti, Zr). Din primele două categorii fac parte MCl_3 (M=Al, Sc, Y, Ti, Zr, V, Cr, Fe, Ru, In, Tl), MBr_3 (M=Ti, Zr, Cr, Fe, In) și MI_3 (M=Y, V).

În ZrI_3 distanța M—M este comparabilă cu cea din metal, din cauză că lanțurile de octaedri MX_6 își împerechează fețe opuse, dar nu există în mod necesar legături metal-metal.

Momentul magnetic al $ZrCl_3$ (0,4 MB) indică o suprapunere a orbitalelor metalului, însă momentul $TiCl_3$ (1,3 MB) cu aceeași structură nu este mult mai mic decît cel așteptat pentru un electron impar (1,75 MB). Similar în $CsCuCl_3$ și $CsNiCl_3$ în care anionii au aceeași structură în lanțuri, momentele sînt normale pentru unul și respectiv doi electroni impari.

În contrast cu $AlCl_3$, trihalogenurile $AlBr_3$, AlI_3 au o structură dimeră Al_2Br_6 și Al_2I_6. Astfel de dimeri mai formează $GaCl_3$, GaI_3, InI_3. Atomii de halogeni formează o structură compactă și cei de aluminiu ocupă goluri tetraedrice adiacente, rezultînd o structură moleculară.

Structurile octaedrice nu sînt posibile pentru ioni cu volum mare, rezultă structuri cu numere de coordinație mai mari. Structura LaF_3 se descrie ținînd seama de distanțele La—F (7F la 2,42—2,48 Å, 2F la 2,62 Å și alți 2F la 3,04 Å). Deci există trei tipuri de ioni F neechivalenți. Grupa cu coordinație 11 este o prismă trigonală cu toate fețele acoperite piramidat, dar structura se mai poate descrie prin grupul de coordinație 9 : 3, dacă se admit numai 9 atomi de F în prima vecinătate.

Structura YF_3 este, la fel, o structură distorsată 9 coordinată a lui M^{3+} (prismă trigonală acoperită pe trei fețe), opt la aproximativ 2,3 Å și al nouălea la 2,6 Å, de unde rezultă coordinația (8+1). Structura este adoptată de SmF_3—LuF_3.

Structura UCl_3, în care grupul de coordinație al ionului metalic formează o prismă trigonală acoperită pe trei fețe, este adoptată de numeroase trihalogenuri 4*f* și 5*f* și de o serie de trihidroxizi ai La, Pr, Nd, Er, Sm, Gd și Dy. Triclorura de uraniu are o structură tridimensională. Aran-

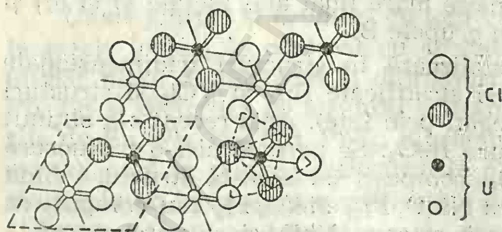
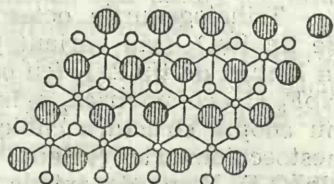


Fig. 5.3. Proiecție a structurii UCl_3.


Fig. 5.4. Straturi de halogeni.

jamentul nesimetric al ionilor M de o parte a păturilor de clor este similar cu cel din structurile în pături. Atomul metalic din structura UCl_3 are nouă atomi de halogen aproximativ echidistanți (fig. 5.3).

Se cunoaște faptul că anumite halogenuri pot fi privite ca avînd o structură construită dintr-un aranjament compact al atomilor de halogen.

După modul de ocupare a golurilor de atomii metalici, rezultă structuri tridimensionale, bidimensionale, monodimensionale sau finite. Se observă din figura 5.4 împachetarea a două straturi de halogeni de așa natură încît între straturi rezultă goluri octaedrice ocupate de ioni metalici. Cele două straturi cu atomi metalici între ele se leagă de alte straturi duble asemănătoare, în exterior, prin forțe van der Waals. Cînd succesiunea straturilor este ABC—ABC se realizează o structură cubică, cînd succesiunea este AB—AB aranjamentul este hexagonal. Halogenurile simple cu structuri tipic stratificate fac parte din sistemul cubic sau hexagonal cu proporția de goluri ocupate ca în tabelul 5.4.

Tabelul 5.4

Ocuparea golurilor în rețelele stratificate ale unor halogenuri

Goluri octaedrice ocupate de M	Tipul rețelei compacte a X	
	Cubică	Hexagonală
Toate	LiCl	
Jumătate	$CdCl_2$	CdI_2
O treime	$CrCl_3$	BiI_3

În rețeaua diclorurii de cadmiu cristalizează MCl_2 (M=Cd, Fe, Co, Ni, Mg, Mn), $ZnBr_2$ și NiI_2. În rețeaua diiodurii de cadmiu cristalizează MI_2 (M=Cd, Cu, Mg, Zn, Pb, Mn, Fe, Co, Yb, Ti), MBr_2 (M=Mg, Fe, Co, Cd, Ni), VCl_2 și $TiCl_2$. În rețeaua triiodurii de bismut cristalizează MI_3 (M=Bi, Sb, As), MCl_3 (M=Fe, Sc, Ti, V) și MBr_3 (M=Cr, Fe, Ti).

5.1.4. Tetrahalogenuri

Mai mult de 30 de metale formează tetrahalogenuri cel puțin cu un halogen, dar în puține cazuri se cunosc toate cele patru halogenuri. Formează cîte patru halogenuri metalele Ge, Sn, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Th și U. Pentru elementele Cr, Mn, Pd, Ru, Rh, Ce, Pr și Tb se cunosc numai tetrafluoruri. Nu s-au preparat tetrahalogenuri ale Ir.

Tetrahalogenurile prezintă structuri tridimensionale, pături, lanțuri și moleculare. Caracterul ionic scade chiar în cazul fluorurilor față de mono, bi și trifluoruri.

Moleculele tetraedrice ca ~~$SnBr_4$~~ și SnI_4 se împachetează hexagonal compact și respectiv cubic compact. Ultimile includ GeI_4, $SnCl_4$, $TiBr_4$, TiI_4, $ZrCl_4$, $ZrBr_4$ și $PtCl_4$.

Structurile octaedrice includ pe cele în lanțuri ale α-NbI_4 și $TcCl_4$ și structurile în pături ale ~~SnF_4~~, NbF_4 și ~~PbF_4~~. În α-NbI_4 perechile alternante ale atomilor de Nb din lanț la distanță mai scurtă interacționează suficient pentru a distruge paramagnetismul așteptat pentru Nb^{IV}. Legăturile din puntea dintre grupurile de cîte doi atomi de Nb sînt mai lungi decît celelalte (fig. 5.5). Lanțuri asemănătoare s-au găsit și în $NbCl_4$, $TaCl_4$, TaI_4, $MoCl_4$, WCl_4, α-PtI_4 și α-$ReCl_4$.

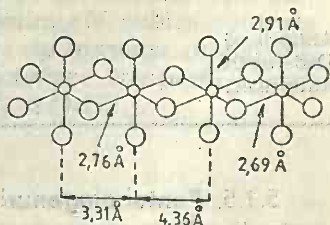


Fig. 5.5. Legarea prin laturi a lanțului NbI_4.

Tetrafluorura de niobiu cristalizează într-o rețea cu simetrie tetragonală. Structura constă dintr-o combinație a unei rețele

tetragonale centrate de atomi de niobiu cu o rețea cubică cu fețe centrate a atomilor de fluor. Fiecare atom de niobiu este înconjurat ocaedric de șase atomi de fluor. Rezultă o rețea bidimensională stratificată (fig. 5.6). Nu există legături metal-metal, ceea ce este confirmat de paramagnetismul substanței.

Tetraiodura de toriu constă din pături formate din antiprisme pătrate ThI_8 care își împerechează două fețe triunghiulare și o latură (coordi-

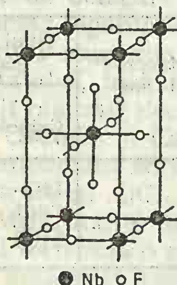


Fig. 5.6. Structura NbF_4.

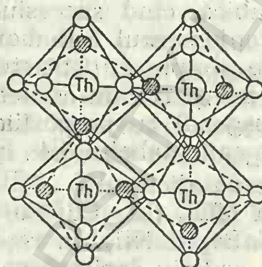


Fig. 5.7. Proiecția structurii $ThCl_4$ (UCl_4).

nație 8 : 2). În structura UCl_4 ($ThCl_4$) atomul metalic are 8 vecini dodecaedrici și fiecare grup de coordinație își împerechează cîte o latură cu fiecare din alții patru, după o direcție elicoidală în jurul axei 4, formînd o structură tridimensională cu coordinație 8 : 2 (fig. 5.7).

Structurile cristaline ale tetrahalogenurilor sînt o ilustrare a modului în care se poate realiza același raport X : M prin împerecherea unui număr crescător de atomi între grupele de coordinație MX_n pe măsura creșterii lui n (tabelul 5.5).

Tabelul 5.5

Împerecherea elementelor poliedrului de coordinație

Coordinația lui M	NC	Elemente ale poliedrului de coordinație împerecheate	Exemple
Tetraedru	4	Nici una	SnI_4
Piramidă pătrată	5	Vîrfuri (2)	TeF_4
Octaedru	6	Vîrfuri (4)	SnF_4
		Laturi (2)	$TcCl_4$, NbI_4
		Vîrf (1)+Fața (1)	$ReCl_4$
Antiprismă	8	Vîrfuri (8)	ZrF_4
Dodecaedru	8	Laturi (4)	$ThCl_4$
Antiprismă	8	Fețe (2)+Laturi (1)	ThI_4

5.1.5. Pentahalogenuri

Sînt cunoscute puține pentafluoruri și nici una nu se poate obține din soluție, chiar sub formă de hidrat. Pentafluorura de vanadiu este vîs-

coasă și pe baza măsurătorilor de conductivitate s-a postulat autoionizarea:



$$2VF_5 = VF_4^+ + VF_6^-$$

Cu excepţia moleculei $SbCl_5$ bipiramidal trigonală, care are aceeași structură în stare cristalină și de vapori, celelalte pentahalogenuri formează structuri hexa- și heptacoordinate.

Structurile octaedrice sînt dimeri și tetrameri de tip *a*) și *b*) (fig. 5.8) și lanțuri *cis* și *trans*. Dimerii sînt cloruri (Nb, Ta, Mo, W, U, Re) și β-Pa_2Br_{10}, pe cînd tetramerii (Nb, Ta, Mo, V, Ru, Rh, Os, Ir, Pt) și lanțurile (Tc, Re, Bi, U, Pa) sînt fluoruri.

Din determinările de difracție de electroni s-a stabilit că în vaporii de NbF_5 există molecule tetramere care se disociază abia la 200—250°C, dînd molecule monomere. În moleculele tetramere atomii de niobiu se află în vîrfurile unui pătrat și sînt uniți prin atomi de fluor în punte. Lichidul format prin topirea $(NbF_5)_4$ este foarte vîscos, ceea ce indică un grad înalt de complexitate. În același sens pledează valoarea ridicată a constantei lui Trouton.

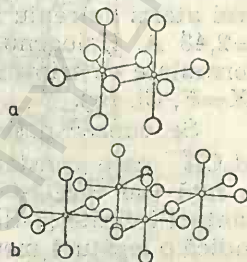


Fig. 5.8. Pentahalogenuri dimere și tetramere

Dimerii și tetramerii se pot împacheta în mod diferit spre a da diferite structuri compacte. Împachetare hexagonal compactă formează dimerii Nb, Ta, Mo, W iar cubic compactă U_2Cl_{10} și β-Pa_2Br_{10}.

Lanțul octaedric MX_5 constă din împerecherea unor vîrfuri opuse ale octaedrilor MX_6. Un poliedru heptacoordinat se găsește în structura β-UF_5 care își împerechează patru atomi de fluor cu alte poliedre, formînd o structură tridimensională. Structura $PaCl_5$ constă din bipiramide pentagonale legate prin două laturi, formînd un lanț.

5.1.6. Hexahalogenuri

Studiile de raze X privind structura unor hexahalogenuri solide arată prezența moleculelor MF_6 în cristale, concluzie în acord cu punctele de topire și de fierbere.

Deși sînt posibili în principiu complecși infiniți constituiți din lanțuri sau pături formate din grupe hexa, hepta, nona-coordinate, nu se cunosc decît structuri moleculare octaedrice ale hexahalogenurilor. Multe hexafluoruri ale elementelor din al doilea și al treilea șir tranzițional sînt izostructurale ortorombice (temperatură joasă) și polimorfe cubice centrate (dezordonate la temperatură ridicată). $Os^{VII}OF_5$ este aproape octaedrică. Hexahalogenurile adoptă diferite feluri de împachetare compactă a atomilor de halogeni (*h*: UCl_6, WCl_6, $MoCl_6$ și *hc*: UF_6 și $OsOF_5$).

5.1.7. Heptahalogenuri

Se cunosc heptahalogenurile ReF_7 și OsF_7. Se cunoaște și IF_7. Heptafluorurile ReF_7 și IF_7 au simetrie pentagonală. Compusul, descris ca OsF_8, este OsF_7.

5.1.8. Complecși polinucleari cu legături metal–metal

Molecula $Mn(CO)_5$ este dimeră și conține o legătură metal-metal fără grupe carbonil în punte. După descoperirea acestui compus, s-a ajuns la concluzia că legăturile metal-metal se găsesc în halogenuri, oxizi, compuși organo-metalici, combinații complexe etc.

Halogenurile reniului trivalent sînt trimeri, deci au formula Re_3X_9 (X=Cl, Br, I). Unitățile Re_3X_9 sînt compuși cluster. Ele sînt foarte stabile, menținîndu-se pînă la temperaturi de circa 600°C ca trimeri. Cei trei atomi de reniu formează un triunghi echilateral cu distanța Re—Re = =2,48 Å. Halogenurile reniului tetravalent ReX_4 (X=Cl, Br, I) au fost formulate ca trimeri, iar cele ale reniului pentavalent ca dimeri $(ReX_5)_2$ (X=F, Cl, Br).

Se cunosc o serie de ioni complecși halogenați binucleari de tipul $M_2Cl_9^{n-}$ care constau din două grupe octaedrice, care își împerechează o față sau care își împerechează un clor la fiecare capăt spre a forma lanțuri infinite (β-$ReCl_4$). Distanța Re—Re în β-$ReCl_4$ este 2,73 Å, ceea ce indică o legătură metal-metal.

Molibdenul formează complecși binucleari de tipul $Mo_2Cl_8^{4-}$, $Mo_2Cl_8^{3-}$ și $Mo_2Cl_9^{3-}$ cu legături metal-metal. Ionii complecși $Mo_2Cl_8^{4-}$, $Tc_2Cl_8^{3-}$ și $Re_2Cl_8^{2-}$ au legături foarte scurte metal-metal.

Ionii metalici în $Re_2Cl_8^{2-}$ ocupă vîrful a două piramide pătrate. Ionii halogen ocupă vîrfurile unui cub ale cărui baze sînt bazele piramidelor pătrate orientate cu vîrfurile către centrul cubului. Ionul $(Re_2Cl_8)^{2-}$ conține o legătură directă Re—Re (2,24 Å) mai scurtă decît în cazul trimerului și mai scurtă decît în metal (2,75 Å). Această distanță foarte scurtă și diamagnetismul compusului pledează pentru o legătură cuadruplă între atomii de reniu (una σ, două π și una δ).

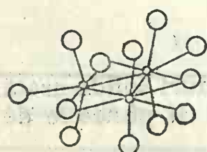


Fig. 5.9. Structura $Re_3Cl_{12}^{3-}$

În cazul reniului se cunosc anionii: $[Re_2X_8]^{2-}$, $[Re_3X_{10}]^{-}$, $[Re_3X_{11}]^{2-}$, $[Re_3X_{12}]^{3-}$ și $[Re_4Br_{15}]^{2-}$ (X=Cl, Br, I).

Acești ioni au fost izolați ca săruri ale unor cationi mari ca: Cs^+, $[As(C_6H_5)_4]^+$ etc. Ionul $Re_2Cl_{12}^{3-}$ există ca sare $CsReCl_4$ (fig. 5.9). Distanța Re—Re (2,48 Å) este mult mai scurtă decît cea din metal, (2,75 Å).

Spectroscopia de masă a arătat că moleculele $ReCl_3$ și $ReBr_3$ se vaporizează ca molecule Re_3Cl_9. Aceste molecule se leagă între ele prin punți slabe de reniu—clor (2,66 Å), în pături bazate pe o rețea hexagonală (fig. 5.10). În ReI_3 moleculele Re_3X_9 se leagă sub formă de lanțuri. Halogenurile complexe ale Nb, Ta, Mo, W, Pd și Pt formează clusteri (v. cap. 9).

Un număr limitat de metale (Hg, Bi) din subgrupele B formează halogenuri cu legături metal-metal.

Mercurul monovalent din Hg_2Cl_2 formează legături metal-metal în starea de hibridizare *sp*. Halogenurile de mercur (I) de tipul Hg_2X_2 cristalizează într-o rețea tetragonală, cu excepția Hg_2F_2 care este cubică [5]. În rețeaua tetragonală (fig. 5.11) se disting molecule liniare X—Hg—Hg—X, în care fiecare atom de mercur este apropiat de patru

atomi de halogen ai moleculelor vecine, realizînd în cristal o configurație octaedrică deformată. Compușii mercurului monovalent sînt diamagnetici. Mărimea și variația conductibilității, determinări de constante de echilibru, spectre Raman și determinări de raze X pledează pentru structura binucleară a ionului Hg_2^{2+}. Există și elemente din grupele A care formează legături metal-metal. Ionul $[Rh_2Sn_4Cl_{14}]^{4-}$ poate fi descris ca

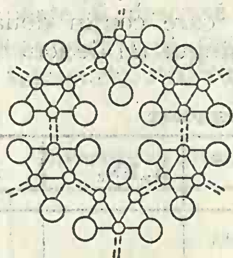


Fig. 5.10. Structura $ReCl_3$.

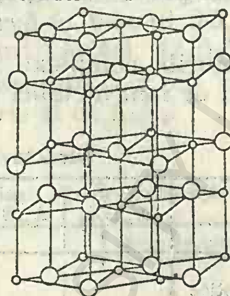
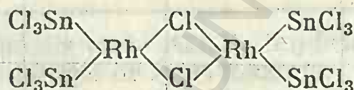


Fig. 5.11. Structura tetragonală a Hg_2X_2.

o combinație a rodiului monovalent cu structură plan-pătrată, în care fiecare grupă $SnCl_3^-$ funcționează ca un ligand donor, folosind o pereche de electroni neparticipantă:



Gruparea $SnCl_3^-$ poate fi înlocuită cu alți liganzi. Ligandul $GeCl_3$ se comportă analog. Prima combinație descoperită în acest sens este $Cl_3GeMn(CO)_5$ cu legătură germaniu-mangan.

Un studiu complet al structurii unui compus trebuie să ia în considerare structura sa în stare solidă, lichidă și gazoasă. Proprietățile fizice indică schimbările structurale. Astfel, conductivitatea electrică a $AlCl_3$ solide crește pe măsura apropierii de punctul de topire, la care scade brusc pînă aproape de zero. La punctul de topire scade densitatea cristalului ionic în care Al este hexacoordinat și se transformă în molecule Al_2Cl_6.

Vîscozitatea unor halogenuri topite formate din ioni complecși este mult mai mare decît a altora formate din ioni simpli. Halogenurile $ZnCl_2$ și BeF_2 sînt formate din tetraedri uniți prin vîrfuri. Vîscozitatea BeF_2 topită, la punctul de topire, este de ordinul de mărime al vîscozității GeO_2 și B_2O_3. Vîscozitatea acestora este de 10^8 ori mai mare decît a halogenurilor normale ionice. Similar, marea vîscozitate a SbF_5 la temperatura camerei sugerează o structură în lanț formată din octaedri SbF_6 care își împerechează două vîrfuri.

În general vaporizarea produce o scădere a numărului de coordinație al metalului. Astfel, LiCl cu numărul de coordinație al litiului șase în cristal trece în stare de vapori în Li_2Cl_2 și apoi în LiCl cu numere de coordinație 2 și respectiv 1. Asemănător CdI_2 stratificată în care cadmiul are numărul de coordinație șase trece în vapori ca un compus CdI_2 în care cadmiul are numărul de coordinație doi. Molecula Nb_6Cl_{10}, în care niobiul

are numărul de coordinaţie şase, în stare de vapori devine $NbCl_5$ cu număr de coordinaţie al niobiului cinci. Toate aceste transformări se regăsesc în variaţia proprietăţilor lor.

5.2. Halogenuri complexe

Halogenurile complexe sînt faze solide care conţin două sau mai multe feluri de ioni metalici şi de obicei un singur fel de ioni de halogen.

Tabelul 5.6

Structurile halogenurilor complexe

Tip	A_mBX_3	A_mBX_4	A_mBX_5	A_mBX_6	A_mBX_7
Structuri statistice AX_n sau superstructuri					
Fluorină		α-$NaYF_4$		α-K_2UF_6	
Trirutil				Li_2TiF_6	
LaF_3				$BaThF_6$	
ReO_3				$CaPbF_6$	
VF_3				$LiSbF_6$	
Ge_3N_4 (fenacit)		Li_2BeF_4			
Complecşi 3D					
Perowskit	ABX_3				
Structuri în pături		K_2NiF_4 $TlAlF_4$ $BaMnF_4$			
(Pături+X^- ioni)				$Ba(CrF_4)F_2$	
Structuri în lanţuri	K_2CuCl_3 $CsBeF_3$ $CsNiCl_3$ NH_4CdCl_3	$K_2HgCl_4 \cdot H_2O$	Tl_2AlF_5 $(NH_4)_2MnF_5$	$(NH_4)_2CeF_6$ K_2ZrF_6 $RbPaF_6$	K_2PaF_7
(Lanţuri+ioni X^-)				$Sr(PbF_5)F$	
Ioni complecşi finiţi Mononucleari		K_2PtCl_4	$CuCl_5^{3-}$ $InCl_5^{2-}$ $SnCl_5^{-}$	ABX_6 A_2BX_6 A_3BX_6 A_4BX_6	K_3ZrF_7 K_2NbF_7 K_2TaF_7
(+ioni X^-)					$(NH_4)_3(SiF_6)F$
Polinucleari					
Ioni complecşi de două feluri					

Analogia de formulă ($KMgF_3$, NH_4CdCl_3, $CsAuCl_3$) nu implică aceeași structură. Nici-o sare ABX_3 nu conține ioni complecși finiți BX_3. Astfel, de exemplu $CsAuCl_3$ conține ioni de două feluri și trebuie scrisă $Cs_2(AuCl_2)(AuCl_4)$.

Triclorura de galiu este un dimer constituit din doi tetraedri legați printr-o latură.

Marea majoritate a halogenurilor complexe cunoscute sînt fluoruri. Clasificarea halogenurilor complexe se observă în tabelul 5.6. O anumită structură poate fi descrisă în diferite feluri. Astfel, Li_2BeF_4 poate fi descrisă distingînd ioni BeF_4^{2-} dar, deoarece atît Li^+ cît și Be^{2+} sînt coordinați tetraedric, structura se poate descrie și ca A_3X_4.

Tabelul 5.7

Diversitatea structurilor pentru același tip de compuși

Compus	Structuri	Număr coordinație al lui A	Număr coordinație al lui B
$CaPbF_6$	Superstructură ReO_3 (Ioni discreți $[PbF_6]^{2-}$)	6	6
$SrPbF_6$	$[PbF_5]_n^{n-}$ și ioni F^-	10	6
$BaPbF_6$	Structura $Ba[SiF_6]$ (ioni discreți $[PbF_6]^{2-}$)	12	6

Formarea unui compus ionic A_mBX_n implică împachetarea lui A, B și X spre a se obține o energie de rețea maximă.

Repartiția atomilor X la grupele de coordinație din jurul ionilor A și B este probabil determinată de satisfacerea unor numere de coordinație adecvate ale lui A și B, după cum rezultă din tabelul 5.7, care arată diversitatea structurilor unor compuși cu același tip de formulă chimică.

Structura $SrPbF_6$ ilustrează faptul că raportul F : B este egal cu numărul de coordinație al lui B, ceea ce nu înseamnă în mod necesar că sînt prezente grupe BF_6, deși aceasta este adevărat pentru multe structuri ABX_6 și A_2BX_6.

Stabilitatea unei halogenuri complexe depinde de natura (dimensiunile, forma și sarcina) tuturor ionilor prezenți. Stabilitatea unui ion complex finit BX_n depinde de dimensiunile ionului A. Mulți ioni complecși au fost izolați cu cationi mari ca: $[N(C_2H_5)_4]^+$, $[(C_6H_5)_3PH]^+$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ etc.

5.2.1. Halogenuri ABX_2

Există puține halogenuri de acest tip. Cationul B trebuie să fie monovalent. Perechile de săruri alcaline formează soluții solide. Membrii extremi formează compuși ($RbLiF_2$, $CsLiF_2$). În aceste fluoruri există tetraedri LiF_4 care participă cu o latură și două vîrfuri spre a forma pături între care, în goluri mari, se găsește ionul cel mai voluminos (coordinare antiprismă pătrată distorsată).

5.2.2. Halogenuri A_mBX_3

Multe fluoruri de tip ABF_3, cîteva cloruri ($TlMnCl_3$, $KMgCl_3$), bromuri și ioduri ($CsPbI_3$) cristalizează în rețeaua perovskitului sau în structura hexagonală a $BaTiO_3$.

Metatitanatul de bariu (*perowskitul*) — $BaTiO_3$ există în cinci modificații cristaline dintre care patru au o structură de tip perovskit care se

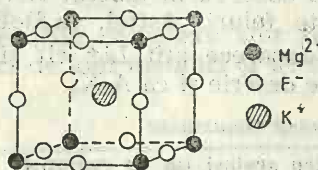
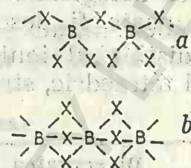


Fig. 5.12. Rețeaua $KMgF_3$.



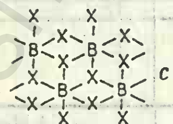


Fig. 5.13. Lanțuri de compoziție BX_3.

transformă enantiotrop una în alta și a cărui formă idealizată este prezentată în figura 5.12, iar a cincea formă este hexagonală.

În cazul unui compus ca $KMgF_3$ de tip perovskit, ionul K^+ ocupă centrul cubului, ionii F^- ocupă mijlocul laturilor și ionii Mg^{2+} vîrfurile cubului. O descriere echivalentă a rețelei perovskitului se obține admițînd că ionii de fluor ocupă centrul tuturor fețelor unui cub în vîrfurile căruia ar fi ionii potasiu și în centrul căruia ar fi ionul magneziu.

Dintre fluorurile complexe de tip AMF_3 (M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) obținute ca săruri de potasiu, toate au structura perovskitului, cea de zinc este diamagnetică, iar cea de mangan (4,89 MB), Fe (4,17 MB), Co (4,03 MB), Ni (2,07 MB) și Cu (1,46 MB) sînt toate antiferomagnetice. Spectrele lor din infraroșu sugerează un apreciabil caracter covalent al legăturii. Sarea $KCrF_3$ este o distorsiune tetragonală a celulei unitare de tip perovskit cu patru legături M—F mai lungi și două mai scurte, în acord cu teoria cîmpului cristalin [6].

Se pot forma lanțuri de compoziție BX_3 din tetraedri BX_4 (*a*) care își împerechează două vîrfuri ($CsBeF_3$, $KHgBr_3 \cdot H_2O$, K_2CuCl_3, Cs_2AgCl_3, Cs_2AgI_3), din octaedri BX_6 (*b*) care își împerechează fețe opuse ($CsNiCl_3$, $CsNiBr_3$, $[N(CH_3)_4]MnCl_3$) sau grupe octaedrice BX_6 (*c*) care participă cu patru laturi la extinderea lor (NH_4CdCl_3, $RbCdCl_3$, $KCuCl_6$) (fig. 5.13). Lanțurile se aranjează de așa natură încît să ofere coordinații potrivite pentru ionii mari B.

În structura $KHgBr_3 \cdot H_2O$ apa se aranjează între lanțuri, în α-$KZnBr_3 \cdot 2H_2O$ o moleculă de apă completează vîrful unui tetraedru și trebuie scris $K[ZnBr_3 \cdot H_2O] \cdot H_2O$, iar în $CsAuCl_3$ există două feluri de anioni complecși $Cs[AuCl_2][AuCl_4]$.

5.2.3. Halogenuri A_mBX_4

Această clasă conține structuri tipic ionice, ale fluorurilor cu ioni voluminoși, cu numere mari de coordinație (număr de coordinația nouă în $KCeF_4$), lanțuri octaedrice și pături (pături *trans*: K_2NiF_4, pături *cis*: $BaMnF_4$) la compuși ABX_4 și ioni discreți BX_4 în complecșii A_2BX_4.

Compușii ABX_4 care conțin cationi voluminoși adoptă fie o structură statistică de *fluorină* ($KCeF_4$), fie o superstructură a fluorinei ($CaCuF_4$).

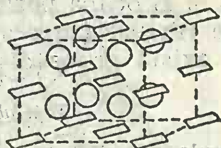


Fig. 5.14. Structura $K_2[PtCl_4]$.

Tetracloroplatinatul(II) dipotasic, izostructural cu sarea de paladiu, conține ioni BX_4^{2-} plani (fig. 5.14). Deci ionii $[PtCl_4]^{2-}$ ocupă vîrfurile, centrul, centrele celor două baze și mijlocul laturilor verticale ale unui cub, iar ionii K^+ formează un cub mic în cubul mare. Structura $[Pd(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$, similară cu cea de platină (fig. 5.14), constă din ioni $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ care înlocuiesc ionii $PtCl_4^{2-}$, iar Cl^- înlocuiește ionii K^+, moleculele de apă ocupînd mijlocul laturilor celor două baze și centrele fețelor laterale.

Fluorura dublă $NaYF_4$ are structura fluorinei, ca o consecință în similaritatea razelor ionice a sodiului și ytriului de 0,98 și 0,93 Å.

5.2.4. Halogenuri A_mBX_5

Există puține pentahalogenuri care, în stare cristalină, constau din molecule MX_5. Coordinația cinci este evitată în multe halogenuri complexe care conțin raportul $X : B = 5 : 1$.

În această clasă s-au găsit structuri tridimensionale ionice cu numărul de coordinație al lui B egal cu nouă ($LiUF_5$), lanțuri octaedrice BX_5 cu număr de coordinație al lui B egal cu șase (Tl_2MF_5 cu M=Al, Fe, Ga, Cr, $(NH_4)_2MnF_5$, $CaCrF_5$, $BaFeF_5$), ioni finiți BX_5^{3-} în $[Cr(NH_3)_6]CuCl_5$, K_2SbF_5, $(NH_4)_2SbCl_5$ și ioni $BX_4^{2-} + X^-$ în Cs_3CoCl_5 și săruri izostructurale.

Substanțele $BaFeF_5$ și $SrAlF_5$ prezintă un număr egal de lanțuri de două feluri, un lanț *trans* liniar și altul ramificat (fig. 5.15). Compoziția lanțului este MX_5. Această complicație provine probabil din faptul că este necesar să se plaseze ioni voluminoși Sr^{2+} și Ba^{2+} în poziții neregulate între lanțuri cu număr de coordinație 8 și 9.

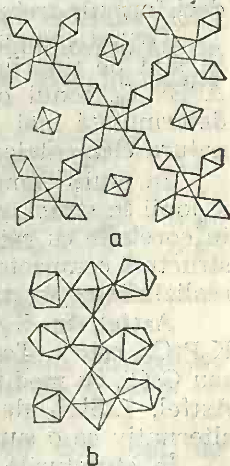


Fig. 5.15. Structura $BaFeF_5$: *a* — două tipuri de lanțuri $[FeF_5]_n^{2n}$; *b* — lanț ramificat.

Se pare că se pot forma ioni BX_5^{n-} ai unor metale care formează ioni BX_4 și BX_6 dacă se găsesc condiții de preparare adecvate. O cerință esențială este ca să existe un cation voluminos.

Se cunosc sărurile $A_2BF_5 \cdot H_2O$ (B=V, Cr, Mn, Fe), unele cu structura antifluorinei care conțin fără dubiu anioni $[BF_5 \cdot H_2O]^{2-}$.

5.2.5. Halogenuri A_mBX_6

În fluorurile complexe A_mBF_6, ionii A și B ocupă pozițiile din structurile simple ionice AX_n, fie statistic, fie regulat (superstructuri), cum rezultă din tabelul 5.8. În superstructuri există grupe discrete BX_6. În

Tabelul 5.8

Structura unor fluoruri complexe A_mBX_6

Structură AX_n	*NC*: A, B	Statistic	Superstructură
Rutil	6	Mg_2FeF_6	Li_2TiF_6
Fluorină	8	α-K_2UF_6	γ-Na_2UF_6
ReO_3	6	—	$CaPbF_6$
LaF_3	9	$BaThF_6$	—

K_2ZrF_6 grupe dodecaedrice își împerechează două laturi, iar în $SrPbF_6$ există un lanț de compoziție PbF_5 format de octaedri PbF_6 care își împerechează două vîrfuri opuse, o șesime din fluor fiind prezentă ca ioni F^-, deci formula trebuie scrisă $Sr(PbF_5)F$.

Grupa compușilor care conțin grupe discrete BX_6 este foarte mare. Ei sînt de tipurile ABX_6, A_2BX_6, A_3BX_6, A_4BX_6 inclusiv $A^IB^VF_6$ și $A^{II}B^{IV}X_6$. Ionul octaedric este voluminos și structura sa cristalină este determinată mai ales de sarcinile și volumul ionilor A și BX_6 decît de natura elementelor A și B.

În mulți compuși ABX_6 ionii A și BX_6 se aranjează în același fel ca și ionii în structura NaCl sau CsCl. Deci compușii complecși se pot descrie în corelație cu cei simpli. Acești compuși complecși se mai pot descrie ca structuri compacte ale ionilor A și X, în golurile cărora se găsesc atomii B, realizîndu-se straturi cu o anumită secvență ($KOsF_6$).

Astfel, în K_2GeF_6 secvența păturilor compacte AX_3 este *h*, iar în K_2PtCl_6 este *c*. Toate fluorurile ABX_6 cristalizează în rețeaua de tip NaCl sau CsCl, cu modificări care să-i dea lui A un număr potrivit de vecini X. Astfel, $LiSbF_6$ de tip NaCl cu structură romboedrică poate fi descrisă alternativ ca o superstructură a VF_3 cu coordinația șase a lui A și B.

În structurile K_2PtCl_6, K_2GeF_6 și K_2MnF_6, A+3X formează un ansamblu compact. În structura K_2PtCl_6 ionii K^+ și $PtCl_6^{2-}$ ocupă respectiv pozițiile F^- și Ca^{2+} din structura fluorinei (fig. 5.16). Această structură este adoptată de hexafluoruri, hexacloruri și cîteva hexaioduri. Sarea $(NH_4)_2SbBr_6$ este o superstructură a K_2PtCl_6 care conține ioni $SbBr_6^{3-}$ și $SbBr_6^-$. Vecinii lui A în K_2PtCl_6 sînt 12 atomi X echidistanți.

În structura K_2GeF_6 există 12 atomi X vecini dar 9F sînt la distanța de 2,85 Å, iar 3F sînt la distanța de 3,01 Å (fig. 5.17).

Încercările de a prepara o fluorură complexă a ferului tetravalent nu au dus la rezultate, probabil din cauza stabilității extreme a Fe^{III} conferită de ocuparea orbitalelor *d* cu cîte un electron în mod simetric, care împiedică stabilizarea $[FeF_6]^{2-}$ în cristal chiar de către un cation voluminos.

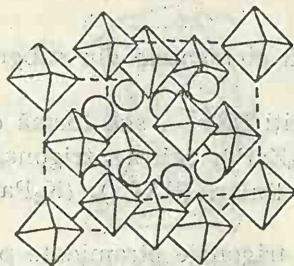


Fig. 5.16. Structura $K_2[PtCl_6]$.

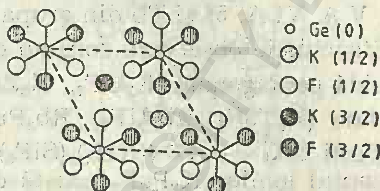


Fig. 5.17. Structura $K_2[GeF_6]$.

Ionii $[BF_6]^-$ (B element din grupa a V-a, a VI-a și a VII-a) conțin cel puțin o orbitală liberă neocupată. Sărurile respective hidrolizează imediat [7].

Structura compușilor A_3BX_6 sau $A_2(B^IB^{II})X_6$ face parte din familia criolitei. Scriem formula $A_2(B^IB^{II})X_6$ pentru compușii din familia *criolitei* deoarece o treime din atomii A se aseamănă cu atomii B care ocupă golurile octaedrice dintr-un ansamblu compact, $A_2X_6(AX_3)$, celelalte două treimi corespund ionilor K^+ din structura K_2PtCl_6 și sînt înconjurați de 12 ioni X echidistanți. Corespunzător structura criolitei este în relație directă cu structura perowskitului (fig. 5.18). Atomii A și X sînt aranjați cubic compact de compoziție AX_3. Inserția atomilor B^{II} dă o structură $A_2B^{II}X_6$ (tip K_2PtCl_6) care reclamă o celulă unitară (linii punctate) cu de opt ori volumul cubului mic. Inserția atomilor B^I la punctele marcate dă structura criolitei — $A_2(B^IB^I)X_6$ și dacă $B^I{=}B^{II}$ structura este a perowskitului (ABX_3) referabilă la unitatea celulară mică.

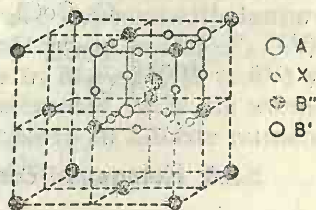


Fig. 5.18. Relația între perowskit, K_2PtCl_6 și criolit.

Structura din figura 5.18 este o *superstructură*. Altfel spus, mai simplu, dacă scriem structura criolitei ca $Na_2Na[AlF_6]$ atunci primii doi ioni de sodiu Na_2 și ionii $[AlF_6]^{3-}$ ocupă locurile corespunzătoare din rețeaua $K_2[PtCl_6]$, iar ionii de sodiu care au mai rămas se găsesc pe mijlocul laturilor și în centrul celulei. Rezultă o rețea ionică tridimensională cu ioni complecși $[AlF_6]^{3-}$ fără legături prin elementele octaedrului.

Hexafluoromanganatul tripotasic (K_3MnF_6) ca și MnF_3 au o structură tetragonală, ca rezultat al efectului Jahn-Teller.

Structura criolitei este adoptată de peste 20 de cloruri $Cs_2NaM^{III}Cl_6$, în care M=In, Tl, Sb, Bi, Fe, Ti, Sc, Y, La și elemente 4*f* și 5*f* și de numeroși hexanitriți $M_3^I[M^{II}(NO_2)_6]$.

Halogenurile A_4BX_6, ca de exemplu $(NH_4)_4CdCl_6$, conțin ioni octaedrici $[BX_6]^{4-}$.

5.2.6. Halogenuri A_mBX_7

Fluoruri complexe de acest tip formează elementele din subgrupele IV A, V A, VI A, 5*f* și Tb din grupa 4*f*.

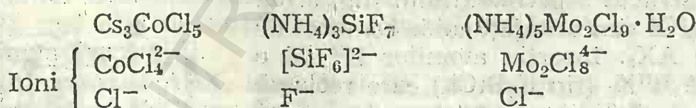
Structurile observate constau din ioni finiți BX_7^{3-}, sub formă de bipiramidă pentagonală [K_3UF_7, K_3ZrF_7, $(NH_4)_3ZrF_7$), prisme trigonale piramidate (K_2TaF_7, Rb_2UF_7, Rb_2PuF_7), ioni liniari $(BX_7^{3-})_n$ (K_2PaF_7) și ioni finiți $BX_6^{2-}+X^-$ ($(NH_4)_3(SiF_6)F$).

Lanțul ionilor K_2PaF_7 constă din prisme trigonale piramidate pe trei fețe care își împerechează două laturi.

Structura ionului $[NbF_7]^{2-}$ a fost descrisă ca o prismă trigonală monopiramidată sau ca un octaedru monopiramidat.

5.2.7. Halogenuri A_mBX_8

Există multe fluoruri de acest tip formate de metalele 5*f*. O structură tridimensională cu coordinație opt pentru ambii ioni s-a găsit în Na_2UF_8, ioni izolați în UF_8^{4-}, antiprisme distorsionate în $(NH_4)_4UF_8$, iar structura $(NH_4)_4ThF_8$ constă din lanțuri $[ThF_7]_n^{3n-}+F^-$. Această structură poate fi comparată cu a altor compuși care conțin ioni complecși finiți și ioni F^-:



	Cs_3CoCl_5	$(NH_4)_3SiF_7$	$(NH_4)_5Mo_2Cl_9 \cdot H_2O$
Ioni	$CoCl_4^{2-}$	$[SiF_6]^{2-}$	$Mo_2Cl_8^{4-}$
	Cl^-	F^-	Cl^-

5.2.8. Halogenuri complexe polinucleare cu ioni finiți

Există halogenuri complexe care conțin punți simple de halogen (în $NaSn_2F_5$ două piramide SnF_3 își împerechează un vîrf), punți duble de halogen (în $K_2Cu_2Cl_6$ există două punți de halogen, în $(PCl_4)_2Ti_2Cl_{10}$ doi octaedri se leagă printr-o latură) și punți triple de halogen (enneahalogenuri) în care doi octaedri se leagă printr-o față.

Astfel, în $Cs_3Tl_2Cl_9$ (Tl=Ti, V, Cr, W) doi octaedri se leagă printr-o față (fig. 5.19). În unii dintre acești ioni complecși distanța între atomii metalici este mică (W—W, 2,44 Å) de unde rezultă reducerea momentului magnetic, pe cînd în alții distanțele fiind mai mari (Cr—Cr, 3,1 Å), proprietățile magnetice sînt normale.

5.2.9. Tipuri diferite de halogenuri complexe

Structura $CsNiCl_3$ constă dintr-un aranjament compact al ionilor Cs^+ și Cl^- cu cationul în coordinație octaedrică care este mult distorsată în compușii izostructurali de Cr și Cu. Compuși de tip Cs_2MnCl_4 nu s-au

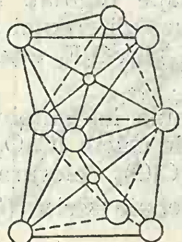


Fig. 5.19. Structura ionului $Tl_2Cl_9^{3-}$

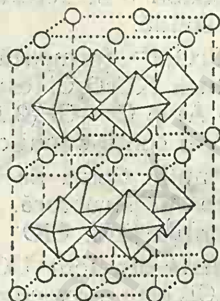


Fig. 5.20. Structura $TlAlF_4$.

găsit pentru V^{2+} (d^3) și Ni^{2+} (d^9), deoarece teoria cîmpului cristalin prevede preferința acestora pentru configurația octaedrică. Distorsiunea configurației octaedrice așteptată pentru configurațiile d^4 și d^9 s-a găsit în compușii izostructurali $CsCuCl_3$ și $CsCrCl_3$ cu coordinație 4+2.

Fluorurile complexe ale fierului și ale aluminiului pot fi descrise ca octaedri legați prin vîrfuri. Această descriere este arbitrară, în sensul că legătura M—F din octaedru nu este mult diferită de alte legături M—F din cristal.

Împerechind două vîrfuri opuse ale octaedrilor se obține un lanț, împerechind patru vîrfuri ecuatoriale ale octaedrilor se obține un strat *trans*-AlF_4 (fig. 5.20). Fluorurile complexe ale aluminiului și ferului formează complecși finiți în $M_3(Al, Fe)F_6$ (nici-un vîrf împerecheat), lanțuri în $M_2(Al, Fe)F_5$ (2V), pături $M_5Fe_3F_{14}$ (2 și 4V), pături *cis* în $NaFeF_4$ (4V), pături *trans* în $M(Fe, Al)F_4$ (4V), pături multiple în $M_2Fe_5F_{17}$ (5 și 6V) și rețele tridimensionale în FeF_3 și AlF_3 (6V). Alte elemente, ca Zr, de exemplu, formează un număr mare de halogenuri complexe cu diferite numere de coordinație ale poliedrelor care se leagă între ele.

5.3. Oxohalogenuri

Datorită faptului că razele ionice ale fluorului (1,36 Å) și oxigenului (1,40 Å) și cele covalente respective (F=0,64 Å, O=0,66 Å) sînt apropiate, fluorul și oxigenul se pot înlocui fără a determina distorsiuni structurale mari. Urmează că unele oxofluoruri sînt similare cu fluorurile binare, cu formule empirice similare. Astfel, oxotetrafluorura de molibden are punctul de topire și de fierbere al unei pentafluoruri, ReO_3F are punctul de fierbere apropiat de al OsO_4 etc.

Înlocuirea unui fluor cu un oxigen determină creşterea numărului de oxidare al metalului, fapt din care decurge caracterul mai covalent al oxofluorurii şi schimbarea numărului de coordinaţie. Aceşti factori determină structura şi volatilitatea compuşilor. Astfel, deşi structura CrF_4 conţine probabil Cr hexacoordinat în stare solidă, ca şi K_2CrF_6, CrO_2F_2 volatilă, are probabil o structură moleculară în care cromul este tetracoordinat în stare solidă.

Ionul CrO_3F^- formează un tetraedru aproape regulat. Pe de altă parte structura $KCrO_3Cl$ este distorsată din cauza diferenţei distanţelor Cr—O (1,55 Å) şi Cr—Cl (2,16 Å). Structura $(NH_4)_3MoO_3F_3$ este aceeaşi ca a $(NH_4)_3AlF_6$ şi conţine ioni octaedrici $[MoO_3F_3]^{3-}$.

Există multe tipuri de oxohalogenuri. Formula lor empirică MO_xX_y nu ţine seama de structură. Astfel, hipocloritul de calciu (CaO_2Cl_2) este o sare care conţine ioni ClO^- şi trebuie scris $Ca(ClO)_2$, clorura de uranil (UO_2Cl_2) constă din ioni UO_2^{2+} şi Cl^- adică trebuie scrisă $(UO_2)Cl_2$, în timp ce SO_2Cl_2 este o oxoclorură moleculară.

Limitîndu-ne la oxohalogenurile metalelor de tranziţie, s-au găsit cel puţin 10 tipuri: MO_xX_y ($x=1$ şi $y=1$, 2, 3, 4, 5; $x=2$ şi $y=1$, 2, 3; $x=3$ şi $y=1$, 2). Capacitatea de a forma oxohalogenuri diferă de la element la element. Astfel, în timp ce pentru molibden se cunosc MoO_2F_2, $MoOF_4$, $MoOCl_2$, $MoOCl_3$, $MoOBr_3$, MoO_2Cl, MoO_2Cl_2, MoO_2Br_2 şi $MoOCl_4$, pentru fer se cunosc numai FeOF, FeOCl.

Diversitatea oxohalogenurilor reniului reiese din tabelul 5.9, în care parantezele prezintă numerele de coordinaţie.

Tabelul 5.9

Oxohalogenuri ale reniului

Re(IV) d^3	Re(V) d^2	Re(VI) d^1	Re(VII) d^0
$[Re_2OCl_{10}]^{4-}$ [6] $[Re(OH)X_5]^{2-}$ X=Cl, Br, I	$ReOX_3$ X=F, Cl $[ReOX_5]^{2-}$ [6] X=Cl, Br $[ReOX_4]^-$ [5] X=Cl, Br, I	ReO_2X_2 $ReOX_4$ X=F, Cl, Br $ReOX_5$ X=F, Cl $[Re_2O_3Cl_8]^{2-}$	$ReOF_5$ ReO_2F_3 ReO_3X [4] X=F, Cl, Br $[ReO_2F_4]^-$ $[ReO_3Cl_3]^{2-}$ [6]

Se cunosc multe oxofluoruri care au aceeaşi structură ca cele mai multe fluoruri şi oxizi simpli MX_2 sau MX_3 sau structuri caracteristice oxizilor sau fluorurilor complexe. Există un aranjament statistic al atomilor O şi F în poziţiile anionilor sau, mai rar, un aranjament regulat (superstructuri).

Structura cubică a fluorinei se poate pune în corelaţie cu o celulă unitară romboedrică, care conţine două molecule CaF_2 (fig. 5.21). Aranjarea ionilor F^- şi O^{2-} în forma romboedrică a LaOF este astfel încît simetria fluorinei scade la romboedrică, ionii fiind aranjaţi cu simetrie trigonală numai în jurul unei diagonale a cubului original (*b*). Ionii de Ca^{2+} se găsesc pe toate feţele cuburilor mici, însă s-au figurat numai cei care

pun în evidență celula romboidală. Se observă în fig. 5.21 cele două forme (*b*) și (*c*) tetragonale ale LaOF.

În superstructuri romboidale ale fluorinei cristalizează: YOF, LaOF, SmOF etc. În superstructuri tetragonale ale fluorinei cristalizează: YOF, LaOF și PuOF.

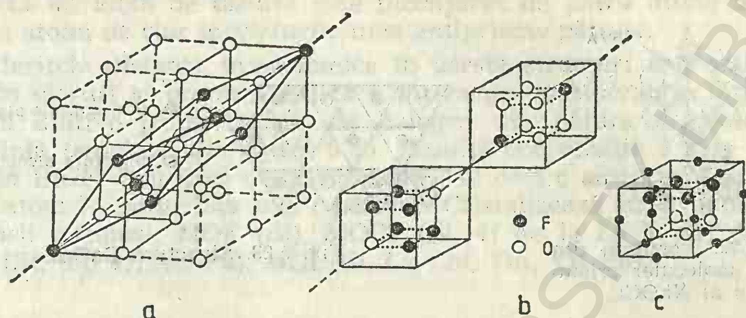


Fig. 5.21. Celule romboidale (*a*) și tetragonală din rețeaua fluorinei. Structura LaOF (*b*, *c*).

Oxofluorurile prezintă un număr foarte mare de tipuri de structuri (tabelul 5.10). Multe oxohalogenuri ale metalelor de tranziție în stări superioare de oxidare formează cristale moleculare. Dintre moleculele tetraedrice se pot cita $VOCl_3$, CrO_2Cl_2, MoO_2Cl_2, MnO_3F, ReO_3F, ReO_3Cl.

Tabelul 5.10

Structura oxofluorurilor

Tip structură	Exemple
Rutil	FeOF, TiOF
α-PbO_2	$NaNbO_2F_2$ (superstructură)
Fluorină	AcOF, HOOF
superstructuri { romb.	YOF, LaOF, SmOF
superstructuri { tetrag.	YOF, LaOF, PuOF
$PbCl_2$	LaOF și metale 4*f*
ReO_3	$TiOF_2$, NbO_2F, TaO_2F
MoO_3	$Mo_4O_{11}F$
LaF_3	$ThOF_2$
Perowskit	$KNbO_2F$, $NaNbO_2F$
K_2NiF_4	K_2NbO_3F
Spinel	Cu_2FeO_3F
Criolit monoclinic	$Na_3VO_2F_4$
Bronz tetragonal	KNb_2O_5F
Granat	$Y_3Fe_5O_{12-x}F_x$

Oxofluorurile TiO_2F, NbO_2F și TaO_2F sînt izostructurale cu ReO_3 și deci cu trifluorurile de Nb, Ta, și Mo. Atomii de oxigen și fluor au o distribuție întîmplătoare în pozițiile oxigenului din structura trioxidului de reniu [8].

Există o strînsă asemănare dintre structura cristalină a $NbOCl_3$ și $NbCl_5$ pentru care dacă atomii de oxigen se înlocuiesc cu clor se obține o porțiune a lanțului cu compoziția Nb_2Cl_{10} și reprezintă o moleculă finită în pentaclorura cristalină (fig. 5.22). Alți compuși cu structura $NbOCl_3$ sînt: $MoOCl_3$, $WOCl_3$, $WOBr_3$, $TcOBr_3$, $NbOBr_3$, $MoOBr_3$.

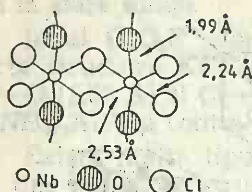


Fig. 5.22. Porțiune din lanțul molecular cristalin al $NbOCl_3$.

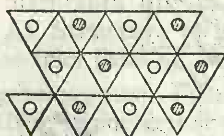


Fig. 5.23. Structura GaOCl.

Extensia lanțului dublu al $NbOCl_3$ dă o pătură cu compoziție MOX_2 ($NbOCl_2$, $NbOBr_2$, $NbOI_2$).

Multe oxohalogenuri au structuri similare cu acelea ale halogenurilor, unii din atomii de halogenuri fiind înlocuiți cu atomi de oxigen. Se cunosc exemple de tetrameri: Nb_4F_{20} (($WOF_4)_4$); lanțuri octaedrice: $TcCl_4$ ($ReOBr_3$, $TcOCl_3$, $MoOCl_3$), α-UF_5 ($WOCl_4$, $WOBr_4$), CrF_5 ($MoOF_4$, $ReOF_4$, $TcOF_4$) și pături: SnF_4 (WO_2Cl_2).

Toate elementele Al, Ga, La, Ti, V, metalele 4*f* și 5*f* formează o oxoclorură MOCl și multe dintre ele formează MOBr și MOI. Oxofluorurile au fost mult studiate. Aceste oxohalogenuri cristalizează în trei structuri în care coordinația lui M este 4, 6 și 8 [9].

Structura GaOCl izostructurală cu AlOCl, AlOBr și AlOI constă din pături de grupe tetraedrice GaO_3Cl care se leagă în modul arătat în figura 5.23. Fiecare atom de oxigen este comun la trei tetraedri, vîrfurile

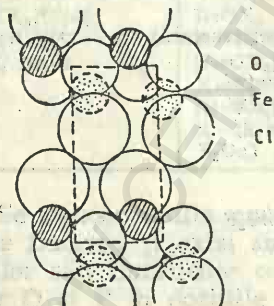


Fig. 5.24. Elevație în structura FeOCl.

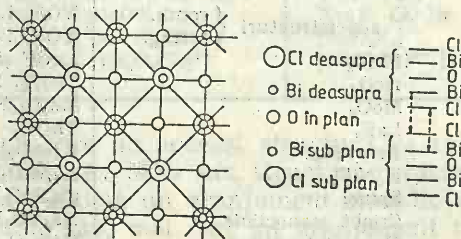


Fig. 5.25. Structura BiOCl.

neîmperecheate fiind ocupate de atomi de clor. Atomii de clor alternează de o parte și de alta față de planul atomilor Al și O.

Structura FeOCl se poate compara cu cea a BiOCl. Diferența dintre ele fiind că M în FeOCl este hexacoordinat, pe cînd în BiOCl este 8 coor-

dinat. Izostructurale cu FeOCl sînt InOX (X=Cl, Br, I), VOCl, TiOCl și CrOCl (fig. 5.24).

Structura BiOCl constă dintr-o pătură centrală de atomi de oxigen coplanari cu atomi de halogen pe fiecare parte și atomii de metal între păturile Cl—O—Cl. Planul păturilor se vede în fig. 5.25. Într-o pătură complexă un atom de bismut este înconjurat de patru atomi de oxigen și patru atomi de clor în vîrfurile unei antiprisme pătrate.

Diferitele distanțe interatomice în aceste structuri sugerează că cel puțin în cloruri și bromuri există o interacție considerabilă între atomii metalici dintr-o pătură și cei de halogen din pătura următoare, cum arată linia punctată din figura 5.25. Rezultă coordinația 9 care este evidentă în BiOF. Poliedrul de coordinație este deci o antiprismă piramidată cu un atom X peste fața mare pătrată. Cristalizează cu structura BiOCl următorii compuși: MOF (Bi), MOCl (Bi, 4*f* de la La la Er, Ac și Pu), MOBr (Bi, toți 4*f*, Ac, Pu), MOI (Bi, La, Sm, Tm, Yb, Pu).

5.4. Hidroxohalogenuri

Se cunosc mai bine unele hidroxocloruri și hidroxobromuri. Acestea sînt de tip MX(OH) și $M_2X(OH)_3$. Ele sînt formate de Mg și metale 3*d* (Mn, Fe, Co, Ni, Cu (II)). Structurile lor constau din pături compacte de compoziție X(OH) sau $X(OH)_3$, între care atomii metalici ocupă respectiv jumătate sau un sfert din interstițiile octaedrice. Aceste structuri compacte nu sînt indicate pentru ioni voluminoși ca Pb^{2+} sau Y^{3+}.

Una dintre cele mai simple structuri ale compușilor de tip MX(OH) este cea a CdCl(OH) care conține toți atomii de Cl și toți hidroxilii OH în aceeași pătură (fig. 5.26).

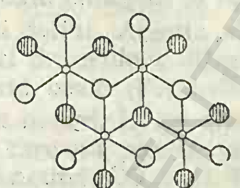


Fig. 5.26. Porțiune dintr-o pătură Cd(OH)Cl.

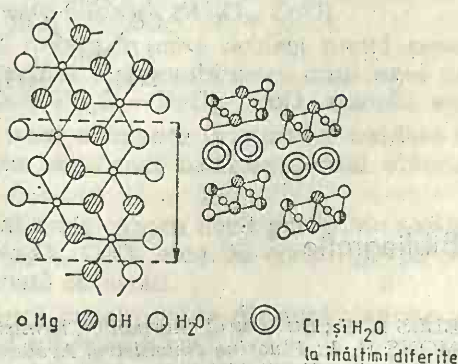


Fig. 5.27. Structura $Mg_2(OH)_3Cl \cdot 4H_2O$.

Structura hidroxohalogenurilor $M_2X(OH)_3$ este de două tipuri generale: pături și schelete tridimensionale. Pe lîngă structurile ordonate bazate pe pături regulate $X(OH)_3$, hidroxoclorurile $M_2Cl(OH)_3$ (M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni) formează faze dezordonate de tip CdI_2 în care atomii Cl și OH sînt statistic aranjați.

Pentru hidroxohalogenurile $M_2Cl(OH)_3$ structurile sînt bazate pe atomii X compacţi cu M ocupînd golurile octaedrice. Există două tipuri de pături XY_3 compacte, rombice şi trigonale.

Dintre păturile XY_3 rombice, de tip CdI_2 (secvenţa *AB*), menţionăm $Co_2Br(OH)_3$, $Cu_2Cl(OH)_3$, $Cu_2Br(OH)_3$, $Cu_2I(OH)_3$, iar din compuşii cu schelet tridimensional şi secvenţe *ABC* menţionăm $Cu_2Cl(OH)_3$ (atacamitul).

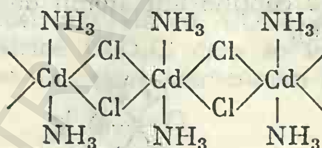
Păturile trigonale XY_3 cu structură de schelet tridimensional sînt în număr mult mai mic (β-$Co_2Cl(OH)_3$).

Prin acţiunea soluţiei de $MgCl_2$ asupra MgO se obţine final $Mg_2(OH)_3Cl \cdot 4H_2O$. Acest compus şi un număr de alte hidroxosăruri hidratate ale magneziului constau dintr-un lanţ dublu de compoziţie $Mg_2(OH)_3(H_2O)_3$ care are aceeaşi formă ca şi lanţul dublu al anionului dublu din NH_4CdCl_3. Structura acestuia văzută perpendicular pe lanţ (*a*) şi în lungul lanţului (*b*) infinit se observă în fig. 5.27. Lanţurile infinite sînt legate împreună prin ioni Cl^- şi molecule de apă. Ţinînd seama de această structură, formula structurală este $Mg_2(OH)_3(H_2O)_3Cl \cdot H_2O$.

Relaţia structurii în pături a $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ cu CdI_2 este importantă deoarece 3Zn se găsesc în goluri octaedrice şi 2Zn se găsesc în goluri tetraedrice.

Aminohalogenurile de formulă generală $MX_4 \cdot mNH_3$ conţin ioni complecşi $M(NH_3)_m^{n+}$ şi ioni X^-. Multe săruri $[M(NH_3)_6]X_2$ au structuri simple. Astfel $[Co(NH_3)_6]Cl_2$ are structura antifluorinei identică cu a K_2PtCl_6.

Dintre compuşii $Zn(NH_3)_2Cl_2$ şi $Pd(NH_3)_2I_2$ primul este tetraedric şi al doilea plan, în schimb $Pt(NH_3)_2Cl_2$ constă din ioni plani $Pt(NH_3)_4^{2+}$ şi $PtCl_4^{2-}$ în timp ce $Cd(NH_3)_2Cl_2$ este compus dintr-un lanţ infinit care constă din grupe octaedrice $Cd(NH_3)_2Cl_4$. Acestea îşi împerechează laturi opuse:



Bibliografie

1. WELLS A. F.; *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press Oxford 4 ed. (1975)
2. SIMONS H. J.; *Fluorine Chemistry*, Academic Press, New York (1954)
3. STACEY M., TATLOW J. C., SHARPE A. G.; *Advances in Fluorine Chemistry, vol. I—IV*, London, Butterworths (1959—1965)
4. BILLY C., HAENDLER H. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1049 (1957)
5. MARCU GH.; *Chimia metalelor*, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti (1979)
6. PEACOCK R. D., SHARP D. W. A.; *J. Chem. Soc.*, (London), 2762 (1959)
7. PEACOCK R. D.; *Some Fluorine Compounds of the Transition Metals* in *Cotton FA. ed. Progress in Inorganic Chemistry*, Interscience Publishers, Inc., New York (1960)
8. FREVEL R. K., RINN H. W.; *Acta Cryst.*, 9, 626 (1956)



Structura oxizilor

6.1. Caracterizare generală

Oxizii se clasifică [1] în șase categorii, ținînd seama de proprietățile lor.

Oxizi acizi sau anhidride. Aceștia sînt oxizi normali nemetalici (SO_3, SO_2, P_2O_5, CO_2) și oxizi ai unor metale cu valență variabilă în starea de oxidare superioară (CrO_3, Mn_2O_7). Dacă sînt solubili în apă, ei dau o soluție acidă. Dacă nu sînt solubili ei pot reacționa pe cale uscată cu bazele.

Oxizi bazici. În această categorie intră oxizii metalelor în stare inferioară de oxidare (FeO, CaO, PbO).

Oxizi amfoteri sau indiferenți. Ei au în același timp și caracter acid și caracter bazic. Metalele cu o multiplicitate de stări de valență formează astfel de oxizi în starea de oxidare intermediară (Fe_2O_3, Cr_2O_3). Uneori singurul oxid cunoscut al metalului este amfoter (Al_2O_3, ZnO).

Oxizi salini. Aceștia sînt oxizi micști în care același metal posedă două stări de oxidare diferite. Ei rezultă din combinarea unui oxid acid cu un oxid bazic ($Fe_3O_4 = Fe_2O_3 \cdot FeO$; $Pb_3O_4 = PbO_2 \cdot 2PbO$, spinelii etc.).

Oxizi neutri. În general, oxizii unor elemente în stare de oxidare inferioară, care nu posedă nici caracter acid nici bazic în sensul obișnuit, sînt oxizi neutri (CO, N_2O, H_2O).

Peroxizi. Acești oxizi posedă mai mult oxigen decît gradul de oxidare cerut în mod normal de element (Na_2O_2, CaO_2 etc.). Ei conțin grupa *peroxo* —O—O— și dezvoltă apă oxigenată cu acizii.

Suboxizi. În această categorie intră oxizii care se dismută spontan sau prin încălzire și dau metal și un oxid superior (Cu_2O).

Aproape toți oxizii metalelor sînt solide cristaline, la temperatură obișnuită. Tipurile de oxizi variază de la suboxizii cesiului și ai unor metale de tranziție (Ti, Cr) în care există un contact direct între atomii metalici și compușii ionici de la începutul subgrupelor A și ai metalelor de tranziție în stări inferioare de valență, la oxizi covalenți ai Cr(VI), Mn(VII) și Ru(VIII).

În contrast cu oxizii bazici, ai celor mai electropozitive metale, sînt cei acizi CrO_3 și Mn_2O_7 care sînt anhidride ale acizilor H_2CrO_4 și $HMnO_4$.

În privința proprietăților fizice ale oxizilor metalici, acestea variază de la compuși ionici cu puncte de topire ridicate între 2 500—3 000°C (Be, Mg, Ca, Zr, Hf, Th), la oxizi moleculari RuO_4 (p.t. 25°C, p.f. 100°C), OsO_4 (p.t. 40°C, p.f. 101°C) și Mn_2O_7 (p.t. 6°C). Fuzibilitatea și volatilitatea variază brusc între dioxidul de carbon (care sublimă la —78°C) și dioxidul de siliciu (care se topește la 1 713°C și fierbe la 2 590°C). Primul este un compus molecular, iar al doilea un polimer tridimensional.

Culoarea oxizilor metalici variază prin întregul spectru. Oxizii elementelor din perioadele mici sînt incolori. În perioadele mari, mulți oxizi sînt colorați. Printre oxizii inferiori ai elementelor, numărul celor colorați este și mai mare.

Proprietățile electrice prezintă, de asemenea, o largă variație de la izolatori (Na_2O, CaO), la semiconductori (VO_2), la conductori metalici (CrO_2, RuO_2).

Majoritatea semiconductorilor sînt *oxizi* (ZnO, NiO, Fe_2O_3, Fe_3O_4, Cu_2O), *sulfuri* (PbS, Ag_2S) sau *ioduri* (AgI, CuI). Oxizii semiconductori au compoziție nestoechiometrică datorită impurităților sau prezenței unui exces de atomi din unul din componenți. Experiența arată că în cazul oxidului de cupru (I), Cu_2O, conductibilitatea se datorește unui exces de oxigen, pe cînd în cazul oxidului de zinc, ZnO, unui exces de zinc.

Oxizii binari includ două exemple rare de compuși feromagnetici, EuO și CrO_2.

Structurile [2] cristaline ale oxizilor metalici se pot încadra în tipurile principale: *moleculari, lanțuri, pături* și *tridimensionali*, cu primele trei clase mult reduse ca număr față de ultima.

Pot fi făcute următoarele generalizări care nu sînt fără excepții. Majoritatea oxizilor metalici au structuri esențiale ionice cu un număr de coordinație mare al atomului metalic (adesea 6 sau 8). Structurile sînt în multe cazuri similare fluorurilor cu același tip de formulă. Totuși, adoptarea unei structuri simple caracteristică compușilor ionici nu trebuie să excludă un anumit grad de legătură covalentă sau metalică. Structuri de tip NaCl a UO, UC și UN sînt argumente în acest sens. Conductibilitatea TiO comparabilă cu a TiN și TiC reflectă asemănarea tipului de legătură.

Razele ionice ale metalelor, altele decît K^+, Rb^+, Cs^+, Ba^{2+} și Tl^+, sînt mai mici decît ale O^{2-}. De exemplu razele ionice ale Al, Mg și tuturor metalelor 3*d* se găsesc în domeniul 0,5—0,8 Å. Pentru această rațiune, ionii de oxigen în mulți oxizi simpli sau complecși sînt compacți sau aproximativ compacți cu ionii metalici mai mici, de obicei în goluri octaedrice.

În oxizii cu structuri pur ionice numerele de coordinație sînt determinate de rapoartele critice ale razelor (Lambert). Pentru oxizii de tip MO și MO_2 cu diferite structuri și numere de coordinație 4, 6 sau 8, conceptul de raport al razelor sugerează structuri de tip cuarț, rutil sau fluorină, dar criteriul trebuie aplicat cu precauție din cauza nesiguranței privind razele ionice și a simplității modelelor adoptate. Ionii de același semn nu pot fi în contact din cauza repulsiilor electrostatice. Abaterile de la numerele de coordinație prevăzute, suma razelor și împachetarea compactă au fost multă vreme și sînt încă interpretate în sensul apariției unui caracter covalent.

Structurile deficitare sînt și ele un indiciu al unui caracter covalent. Un dificit mare indică faptul că este vorba de un schelet rigid cu un anumit caracter de legătură dirijată. Astfel, pentru oxidul de titan (TiO) cu structură de tip clorură de sodiu, a cărui compoziție variază între $TiO_{0,6}$—$TiO_{1,25}$ fără a se schimba structura, se măsoară o densitate de 4,888 în cazul în care raportul Ti/O=1. Această densitate este totuși numai 85% din cea calculată pentru structura TiO nedeficitară (Ehrlich [3]).

Trei factori determină abaterile de la structurile ordonate:

— formarea legăturilor metal-metal (exemplu: structuri distorsate tip rutil în VO_2, MoO_2 și RuO_2);

— prezența legăturii covalente pentru unele legături metal-oxigen care scurtează una sau mai multe legături din rețea;

— efectul cîmpului liganzilor.

Chiar dacă numărul de coordinație rămîne același, structura oxizilor se schimbă mult pe măsură ce starea de oxidare a metalului se schimbă (tabelul 6.1).

Tabelul 6.1

Variația structurii oxizilor cu starea de oxidare

Oxid	VO	V_2O_3	VO_2
Structura	NaCl	Al_2O_3	Rutil distorsat
NC al lui V	6	6	6
NC al lui O	6	4	2

Există o mică asemănare între structurile oxizilor și sulfurilor corespunzătoare ale unui metal anumit, cu excepția compușilor ionici ai celor mai electropozitive metale și compușii beriliului și zincului. În unele cazuri oxizii și sulfurile de același tip de formulă nu există sau au stabilități foarte diferite. De exemplu PbO_2 este stabil la presiune atmosferică însă PbS_2 se poate prepara la presiune înaltă. În cazul ferului, disulfura FeS_2 are structura piritei și marcasitei. Ambele conțin grupe S_2^{2-}, însă FeO_2 nu este cunoscut.

În cazul unor metale de tranziție, sulfurile simple au structuri complicate în raport cu ale oxizilor și proprietăți asemănătoare aliajelor. Astfel, oxizii FeO, NiO, CoO cristalizează în rețeaua clorurii de sodiu cu număr de coordinație șase (deși FeO este deficitar în fer), pe cînd FeS, CoS au structura NiAs. Sulfura de fer, FeS, este nestoechiometrică, la fel ca FeO, iar o formă a NiS are o structură cu număr de coordinație 5 : 5.

O comparație a oxizilor cei mai înalți cunoscuți ai metalelor din grupa a opta pune în evidență individualitatea elementelor și imposibilitatea de a face generalizări (tabelul 6.2).

În contrast cu primele considerații asupra oxizilor metalici, studii detaliate de difracție, măsurători de densitate și alte proprietăți au arătat că multe sisteme metal-oxigen sînt complexe.

Pe lîngă oxizii cu formule simple ca M_2O, MO, M_2O_3, MO_2 etc., conținînd un element într-o stare de oxidare și bine cunoscuții oxizi M_3O_4 care conțin M(II) și M(III), există numeroase exemple de oxizi complecși stoechiometrici (oxizi cu stoechiometrie complexă) conținînd un metal în două stări de valență, de exemplu: U_3O_8, U_4O_9, Mn_5O_8, V_6O_{13}, Tb_7O_{12}, Cr_5O_{12}, Pr_6O_{11}.

Tabelul 6.2

Tipuri de oxizi din grupa a VIII-a B

Fe_2O_3	Co_3O_4	NiO
RuO_4	Rh_2O_3	PdO
OsO_4	IrO_2	PtO_2

Multe sisteme metal-oxid cu formule relativ simple sînt complexe, în realitate, cu faze intermediare dintre care unele sînt compuși nestoechiometrici. Astfel, în sistemul Mo—O_2, între MoO_2 (rutil distorsat) și MoO_3 (structură în pături) s-au găsit fazele: Mo_4O_{11} ($MoO_{2,75}$), Mo_8O_{23} ($MoO_{2,875}$) și Mo_9O_{26} ($MoO_{2,88}$). Acestea toate au formula Mo_nO_{3n-1} și structuri corelate cu a ReO_3. În sistemul V—O există șase oxizi între V_2O_3 și VO_2 cu formula V_nO_{2n-1} (în care $n=3$—7), cu structuri corelate cu cea a TiO_2. Unele metale formează serii vaste ca Ti_nO_{2n-1} cu structuri corelate cu oxizii MO_2 și MO_3.

Mulți oxizi ai metalelor tranziționale prezintă deviații de la stoechiometrie, ducînd la proprietăți semiconductoare și alții la proprietăți interesante magnetice și electrice care au fost mult studiate. Cele mai importante tipuri structurale de oxizi se observă în tabelul 6.3.

Într-o anumită familie de oxizi, schimburile în tipurile de structură pot fi legate într-un mod general cu schimbul în tipul de legătură de la structuri esențiale ionice prin pături și lanțuri la oxizi moleculari esențial covalenți. Acest schimb poate fi ilustrat prin structurile dioxizilor elementelor din grupa a IV-a. Începînd cu dioxidul de carbon molecular se trece prin structurile silicei cu legături covalent-ionice, la structurile ionice ale ultimilor dioxizi metalici (tabelul 6.4).

Anomaliile observate în structurile unor oxizi pot fi explicate pe baza polarizabilității ionilor. Metalele de tranziție și pămînturile rare formează cationi mici cu mare acțiune de polarizare, mai ales cînd au sarcini mari. Anionul O^{2-} este puternic deformabil. O deformare puternică a norilor de electroni, o suprapunere puternică a lor intensifică legătura, distanțele interionice devin mai mici decît suma razelor ionice, apare un caracter covalent, legătura devine din ce în ce mai dirijată, numerele de coordinație scad. Solubilitatea și conductibilitatea scad în același sens. Duritatea și punctele de topire scad pe măsură ce se trece spre oxizi cu structuri moleculare.

Imaginile noastre privind tipurile de legătură clasice trebuiesc mult revizuite [4]. În consecință, conceptele respective trebuiesc aplicate cu precauție.

Tabelul 6.3

Structurile oxizilor metalici

Tip de structură	Formule	Nr. de coord. al lui M și O	Numele structurii	Exemple
Tridimensională	MO_3	6 : 2	ReO_3	WO_3
	MO_2	8 : 4	Fluorină	MO_2 (M=Zr, Hf, Ce, Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Po, Pt, Tb)
		6 : 3	Rutil	MO_2 (M=Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Ir, Pt, Ge, Sn, Pb, Te)
	M_2O_3	6 : 4	Corindon	M_2O_3 (M=Al, Ti, V, Cr, Fe, Rh, Ga)
			A-M_2O_3 B-M_2O_3 C-M_2O_3	Oxizi 4*f* M_2O_3 (M=Mn, Sc, Y, In, Tl)
	MO	6 : 6	NaCl	MO (M=Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Eu)
		4 : 4	Würtzit	BeO, ZnO
	MO_2	4 : 2	Silice	GeO_2
	M_2O	2 : 4 4 : 8	Cuprit Antifluorină	Cu_2O, Ag_2O M_2O (M=Li, Na, K, Rb)
Pături				MoO_3, As_2O_3, PbO, SnO, Ru_2O
Lanțuri				HgO, SeO_2, CrO_3, Sb_2O_3
Moleculară				RuO_4, OsO_4, Tc_2O_7, Sb_4O_6

Tabelul 6.4

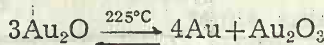
Structurile oxizilor din grupa a IV-a

Grupa principală			Subgrupa		
Oxidul	Structura	*NC*	Oxidul	Structura	*NC*
CO_2	moleculară	2 : 1			
SiO_2	tridimensională	4 : 2			
GeO_2	cuarț	4 : 2	TiO_2	rutil	6 : 3
	rutil	6 : 3	ZrO_2	fluorină	8 : 4
SnO_2	rutil	6 : 3	HfO_2	fluorină	8 : 4
PbO_2	rutil (columbit)	6 : 3	ThO_2	fluorină	8 : 4

Dacă distanța metal-oxigen este practic egală cu suma razelor ionice, legătura este de tip ionic. Dacă distanța M—O este egală cu suma razelor neutre, compusul este un semiconductor, legătura este neutră, de tipul aliajelor. Dacă legătura M—O este mai scurtă decît suma razelor ionice, legăturile sînt dirijate, legătura are un caracter covalent.

6.1.1. Suboxizi

Prin suboxizi se înțeleg compușii săraci în oxigen care se dismută spontan, sau la încălzire, dînd un metal și un oxid superior, de exemplu:



$$3Au_2O \underset{}{\overset{225°C}{\rightleftharpoons}} 4Au + Au_2O_3$$

Rubidiul și cesiul formează un număr de suboxizi dintre care remarcăm Rb_6O și Rb_9O_2. Ambii conțin două grupe ORb_6 octaedrice care își împerechează cîte o față. Pătura Rb_6O a grupelor (anti-M_2X_9) alternează cu pături compacte de atomi metalici, astfel încît formula structurală este $(Rb_9O_2)Rb_3$. Oxidul Rb_9O_2 care are o culoare roșie asemănătoare cuprului, cu luciu metalic, constă din grupe Rb_9O_2 legate împreună prin legături Rb—Rb de lungime 5,11 Å, puțin mai lungi decît cele din element (4,85 Å) și mult mai lungi decît cele din grupă (3,52 Å).

Bronzul colorat Cs_7O constă din trei octaedri OCs_6, împerechindu-și cîte două fețe adiacente, formînd o grupă $Cs_{11}O_3$ legată de alte unități similare prin atomi de cesiu, de unde rezultă formula $(Cs_{11}O_3)Cs_{10}$, adică Cs_7O.

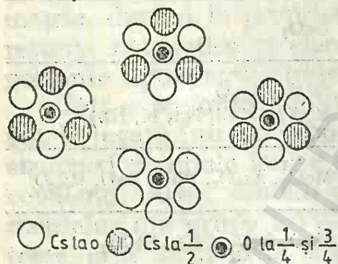


Fig. 6.1. Proiecție a structurii Cs_3O.

6.1.2. Oxizi de tip M_3O

Structura suboxidului Cs_3O, de culoare verde închis, cu luciu metalic, constă din coloane de compoziție Cs_3O, formate din octaedri OCs_6, fiecare împerechindu-și două fețe opuse, ca într-o structură anti-ZrI_3 (fig. 6.1).

Distanța Cs—Cs în metal este 5,26 Å.

Oxidul Ti_3O are structura corelată cu structura stratificată a anti-BiI_3.

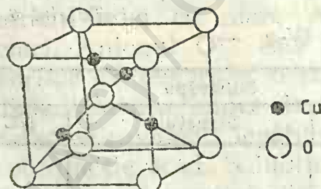


Fig. 6.2. Rețeaua Cu_2O.

6.1.3. Oxizi de tip M_2O

Oxizii metalelor alcaline M_2O și sulfurile M_2S alții decît Cs_2O (rețea anti-$CdCl_2$) cristalizează în structura anti-fluorinei, cu numărul de coordinație 4 : 8. În această structură ionii metalelor alcaline ocupă pozițiile ionilor F^-, iar anionii, pozițiile ionilor Ca^{2+}. Structura Cu_2O, isostructural cu Ag_2O, se poate corela cu structura diamantului.

Atomii de oxigen formează o rețea centrată intern. Fiecare atom de oxigen este înconjurat tetraedric de patru atomi de cupru. Fiecare atom de cupru se leagă de doi atomi de oxigen opuși (fig. 6.2). Coordinația 4 : 2 este un indiciu pentru caracterul covalent al legăturii. Diferența dintre forma galbenă și roșie se datorește gradului de dispersie. Cupritul nu este un cristal ionic. Conduce curentul electric. Duritatea sa este mică (3,5—4 Mohs), deși punctul său de topire este ridicat (1 235°C). Caracterul legăturilor în cuprit este destul de neclar.

6.1.4. Oxizii de tip MO

Monoxizii metalici cristalizează în structura clorurii de sodiu și a würtzitului (v. tabelul 6.3). Nu este însă necesar ca acești compuși să aibă simetria maximă ideală. De pildă în ZnO cu rețea de tip würtzit există diferențe între distanțele M—O față de cele prevăzute pentru un tetraedru regulat.

Oxizii magneziului, calciului, stronțiului, bariului și cadmiului au structura normală de tip NaCl. Unii oxizi ai metalelor de tranziție se abat de la această structură ideală.

Structura de simetrie cubică completă a acestor oxizi se obține la temperatură ridicată, la temperatură joasă simetria scade. Astfel, FeO, NiO, MnO devin romboedrici și CoO devine tetragonal la temperaturi inferioare.

Unii oxizi prezintă structuri defecte, adică pozițiile anionilor și cationilor nu sînt total ocupate. La presiunea atmosferică FeO este un compus nestoechiometric.

Foster [5] și Welch au arătat că domeniul său de omogenitate este între $Fe_{0,91}O$ la circa $Fe_{0,96}O$. Pentru limita inferioară a fazei se poate scrie formula $Fe^{3+}_{0,18}\ Fe^{2+}_{0,73}\ \square_{0,09}O$, unde $\square$ reprezintă o vacanță cationică.

Bénard [7] consideră că FeO variază între compozițiile $Fe_{1,004}O$ (deficit de oxigen) și $Fe_{0,897}O$ (deficit în fer).

Oxizii FeO, CoO și NiO sînt semiconductori de tip *p*, fenomen explicat pe baza vacanțelor cationice. Conductivitatea se explică printr-un transfer de electroni de la un cation la altul: $M^{2+}—O—M^{3+} \rightarrow M^{3+}—O—M^{2+}$ care are loc ușor cînd cationii ocupă aceleași goluri. Zener [6] a propus un astfel de schimb electronic care poate favoriza adoptarea unor spini paraleli de cationii adiacenți. Cuplajul feromagnetic se numește *dublu schimb*.

Oxidul NiO stoechiometric are culoare verde pal (asemănător ionului Ni^{2+} din soluție apoasă) și este un izolator. Prin încălzire în O_2 sau prin încorporare de puțin Li_2O devine cenușiu-negru și este un semiconductor (datorită prezenței ionilor Ni^{2+} și Ni^{3+} în același cristal).

Oxizii MnO, NiO, AgO și FeO (peste 19°C) au proprietăți paramagnetice. Oxizii FeO (sub 19°C), TiO, MnO, CoO, NiO, CuO au proprietăți antiferomagnetice, iar oxizii HgO și ZnO sînt diamagnetici. Totodată ZnO se caracterizează prin proprietăți semiconductoare, luminescente și fotochimice.

Oxidul de plumb (PbO) cristalizează într-o formă pătratică *(litargă)* și una galbenă ortorombică *(masicot)*.

În litargă (fig. 6.3) distanțele interatomice sînt mai scurte decît razele ionice, ceea ce indică o legătură covalentă. Coordinația piramidală se datorește, după B y s t r o m, dubletului inert 6*s* care ocupă vîrful acestei piramide, electronii 6*p* asigurînd legăturile cu oxigenul.

Oxizii TiO, NbO și VO au un domeniu apreciabil de compoziție care este fie o superstructură, fie o structură defectă raportată la compoziția MO.

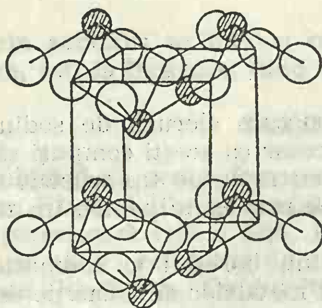


Fig. 6.3. Structura PbO (litargă).

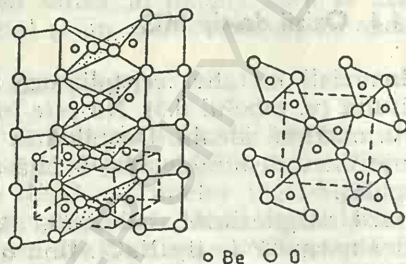


Fig. 6.4. Structura β-BeO.

Celulele unitare mai mari, necesare pentru a explica datele de difracție de neutroni pentru compușii feromagnetici ca MnO sînt datorite alinamentului antiparalel al momentelor magnetice ale ionilor metalici. Ei nu trebuie confundați cu celulele unitare mai mari ale multor superstructuri care sînt datorite aranjamentului ordonat opus aranjamentului întîmplător al atomilor de două sau mai multe feluri.

Majoritatea monoxizilor adoptă structura NaCl (MO cu M=Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Eu, Th, V, Pa, Mn, U, Fe, Np, Co, Ni, Cd, Pu, Am).

O serie de monoxizi au structuri particulare. Astfel, BeO și ZnO cristalizează în rețeaua würtzitului. Ținînd seamă de punctele de topire foarte diferite tipul de legătură pare a fi diferit.

Forma β a oxidului de beriliu, BeO, de temperatură înaltă constă din perechi de tetraedri, care își împerechează o latură și aceste perechi se leagă prin vîrfuri (fig. 6.4). Aranjamentul atomilor de oxigen este esențial același ca în rutil și deci β-BeO este aproximativ hexagonal compact și este strict corelat cu structura würtzitului, a α-BeO de temperatură scăzută. O structură se convertește în alta prin mișcarea a jumătate din atomii de Be în golurile tetraedrice adiacente. Datorită împerecherii laturilor de către tetraedrii BeO_4 în β-BeO, distanțele Be—Be sînt scurte (2,24 Å), același ca în beriliul metalic, dar aceasta nu implică legături metal-metal.

Oxidul de cupru (tenoritul) prezintă o structură similară oxidului de paladiu(II) și oxidului de platină(II). Atomii de cupru formează patru legături coplanare cu atomii de oxigen și fiecare atom de oxigen este înconjurat tetraedric de patru atomi de cupru (fig. 6.5). Distanța Cu—O de 1,95 Å indică un puternic caracter covalent al legăturii. Aceeași structură a fost atribuită oxidului de argint, AgO.

Prin difracție cu neutroni s-a arătat că rețeaua AgO conține atomi de Ag(I) coordinați liniar de doi atomi de oxigen și atomi de Ag(III) cu o coordinație plan-pătrată în raport cu atomii de oxigen (fig. 6.6). Oxidul de argint (I, III) este o substanță diamagnetică cu culoare neagră. Este un

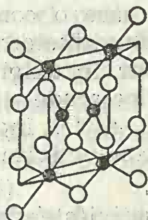


Fig. 6.5. Structura CuO.

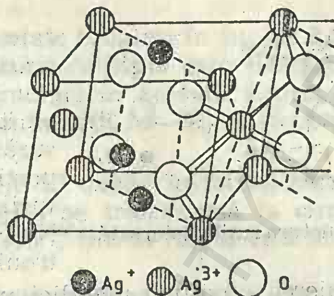


Fig. 6.6. Structura AgO.

semiconductor de tip *n*. Distanța Ag(III)—O este aproximativ egală cu distanța Ag(I)—O (2,1 Å) și indică un caracter covalent al legăturii.

Structura NbO poate fi descrisă ca o structură defectă de tip NaCl avînd 3NbO în celula unitară cu vacanțe în (000) și $\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$.

Structura PdO este identică cu a PbS. Atomii metalici formează patru legături coplanare, coordinația oxigenului fiind tetraedrică.

6.1.5. Oxizi de tip MO_2

Cei mai mulți dioxizi cristalizează în structura fluorinei în cazul unor ioni voluminoși M^{4+} octacoordinați și în structura rutilului dacă ionii sînt mai mici și hexacoordinați. Cristalizează în rețeaua tetragonală de tip rutil dioxizii de Cr, Ru, Os, Ir și Sn. Dioxizii de Ti, Mn, Ge și Pb sînt polimorfi, una din forme fiind de tip rutil. Dioxizii de Ru și Pt sînt amorfi cînd sînt preparați la presiune atmosferică și cristalizează sub presiune.

În rețeaua fluorinei cristalizează dioxizii de Ce, Pr, Tb, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, iar dioxizii de Zr și Hf sînt polimorfi cu una din forme de tip fluorină.

Determinări exacte au arătat că uneori octaedrii nu sînt total simetrici și lungimea legăturilor poate fi puțin diferită (TiO_2, RuO_2).

Dioxizii de Nb, Mo, Tc și W cristalizează într-o rețea de tip rutil mai puțin simetrică, iar cei de V și Re sînt și mai puțin simetrici și polimorfi. Variantele acestor structuri mai puțin simetrice constau în distorsiuni care determină apropierea succesivă a doi atomi metalici și îndepărtarea următorilor.

Un astfel de efect se găsește în NbO_2 care cristalizează într-o superstructură complexă de tip rutil.

Structura formei de temperatură joasă (α) de tip rutil deformată, cu domeniu de omogenitate între NbO_2 și $NbO_{2,024}$, constă din octaedri NbO_6 legați prin laturi comune formînd lanțuri. Aceste lanțuri sînt unite reciproc prin vîrfuri comune. O structură de tip rutil distorsată, în care pa-

tru atomi oxigen sînt mai apropiați și doi mai îndepărtați, se observă în fig. 6.7.

Existența în lanț a unor distanțe Nb—Nb alternante de 2,80 Å și 3,196 Å indică formarea unor legături metal-metal.

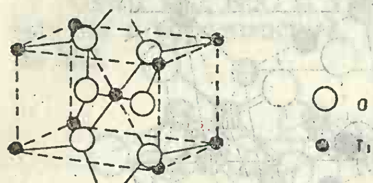


Fig. 6.7. Structura rutil distorsată.

Interacțiile metal-metal sînt considerate responsabile de paramagnetismul scăzut.

Dioxidul de niobiu are o compoziție variabilă și este un semiconductor. Pe măsură ce crește conținutul de oxigen, proporția legăturilor metalice scade și a legăturilor covalente crește, astfel încît final Nb_2O_5 nu mai posedă conductivitate electronică.

Apropierea atomilor metalici poate explica conductivitatea metalică (rezistivitatea descrește pe măsură ce temperatura scade). Relația între structură, numărul de electroni *d* și proprietățile fizice este complexă.

Tabelul 6.5

Distanța M—M în unii dioxizi

Oxid	Număr de electroni *d*	M—M în lanț [Å]	
TiO_2	0	2,96	
VO_2 tetragonal	1	2,85	
VO_2 monoclinic	1	2,62	3,27
NbO_2	1	2,80	3,20
MoO_2	2	2,51	3,10
WO_2	2	2,5	3,1
TcO_2	3	2,5	3,1
ReO_2	3	2,5	3,1
RuO_2		3,107	
OsO_2		3,184	

Conductivitatea metalică poate avea loc în compuși cu structură tip rutil nedistorsionați (CrO_2, RuO_2, OsO_2 și IrO_2 și forma de temperatură înaltă VO_2).

Trebuie notat că RuO_2 (Ru—Ru, 3,11 Å) cu o structură normală de rutil are, de asemenea, o susceptibilitate paramagnetică mică și o conductivitate electrică mare, în ciuda absenței legăturilor metal-metal. Pe de altă parte forma de temperatură joasă (340 K) a VO_2 este un semiconductor cu structură rutil distorsionată.

Dacă legăturile M—M foarte scurte, de lungimi în jur de 2,5 Å, găsite în unii dioxizi (tabelul 6.5) sînt legături multiple este necesar să recunoaștem cel puțin patru tipuri de structuri în această familie și anume structuri nedistorsionate (cu sau fără interacții M—M) și structuri distorsionate (cu legături simple sau multiple).

Polimorfismul ZrO_2 este interesant. El există în forma normală (monoclinică) ca mineral *baddeleyit*. Acesta se transformă la circa 1 100°C într-o formă tetragonală și la circa 2 300°C într-o formă cubică (structură fluorină).

Ambele forme, monoclinică și tetragonală, pot fi considerate ca derivînd din rețeaua fluorinei deformată monoclinic sau tetragonal.

Dioxidul de zirconiu are un coeficient de dilatare mic și o conductivitate termică mică. Dioxidul pur este diamagnetic. El este un semiconductor mixt.

Tranziția de la 1 100°C este de importanță practică fiindcă ea limitează folosirea oxidului pur ca un material refractar, trecerile termice ciclice prin această temperatură cauzînd crăparea și dezintegrarea materialului. Soluțiile solide de ZrO_2 care conțin CaO și MgO cu structura fluorinei nu sînt supuse acestui schimb. Forma tetragonală nu poate fi călită (răcită) la temperatura camerei, însă ZrO_2 tetragonal poate exista la temperatura camerei dacă este preparat prin precipitare din soluție apoasă sau prin calcinarea sărurilor la temperatură joasă. El este aparent stabilizat prin energia de suprafață înaltă, apărînd din dimensiunile mai mici ale particulelor care nu trebuie să depășească 300 Å. Această formă tetragonală are o structură de tip fluorină distorsionată. În loc de opt oxigeni la 2,20 Å (distanța de la Zr^{4+} la opt O^{2-} echidistanți în forma de temperatură înaltă cubică) există două seturi de patru (la 2,065 și 2,455 Å), formînd grupe tetraedrice turtite și alungite — un aranjament cubic distorsionat asemănător celui din $ZrSiO_4$.

În dioxidul de zirconiu monoclinic, Zr^{4+} este heptacoordinat. Un număr egal de O^{2-} sînt tri- și tetracoordinați. Ionii tricoordinați (O_I) au practic aranjament plan al celor trei ioni Zr^{4+} vecini (Zr—O, 2,07Å) cu unghiuri între legături de 104°, 109° și 143°, pe cînd cei care rămîn (O_{II}) au patru vecini tetraedrici la o distanță medie de 2,21 Å. Toate unghiurile dintre legături sînt între 100—108°, cu excepția unuia (134°). Grupa heptacoordinată a Zr^{4+} se vede în figura 6.8 și primii vecini cei mai apropiați sînt la 3,58 Å, deci coordinația șapte este bine definită.

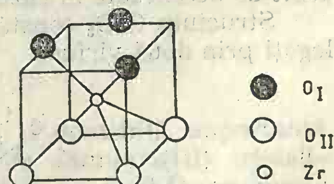


Fig. 6.8. Structura baddeleitei.

O serie de oxizi ai elementelor 4*f* și 5*f* au structuri corelate într-un mod mai complex cu structura fluorinei. De exemplu, PrO_2 pierde oxigen la încălzire spre a forma Pr_6O_{11} cu structură de tip fluorină, din care 1/12 din anioni au fost eliminați la întîmplare. Terbiul formează pe lîngă

TbO_2, $TbO_{1,715}$, $TbO_{1,809}$ și $TbO_{1,823}$. Oxidul PuO_2 pierde oxigen spre a forma oxizi substoechiometrici, dar în contrast UO_2 adiționează oxigen la temperaturi înalte și formează UO_{2+x}. Atomii marginali de oxigen se mișcă în poziții mai generale și final, la compoziția U_4O_9, atomii interstițiali de oxigen adoptă un aranjament ordonat centrat intern. Pe baza determinărilor de conductivitate electrică s-a stabilit că specia UO_{2-x} este semiconductor de tip *n* în timp ce specia UO_{2+x} este semiconductor de tip *p*.

6.1.6. Oxizi de tip MO_3

Această categorie cuprinde un număr mic de trioxizi: CrO_3, MoO_3, WO_3, ReO_3, TeO_3 și UO_3.

Structura ReO_3 este cea mai simplă structură de tip AX_3 formată din octaedri AX_6, bazată pe o rețea tridimensională cu hexaconexiuni ale octaedrilor.

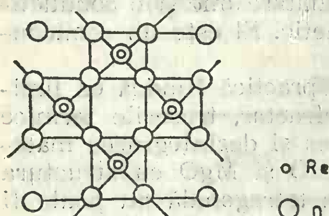


Fig. 6.9. Structura ReO_3.

Structura ReO_3 văzută în direcția lanțurilor infinite de octaedri MO_6 care își împerechează vîrfurile opuse și cele ecuatoriale se observă în figura 6.9.

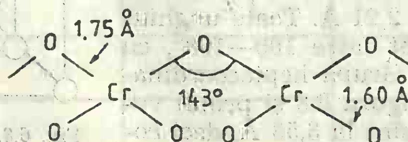
Trioxidul de reniu are o structură de tip perovschit. Atomii de reniu formează un cub, iar cei de oxigen ocupă mijlocul tuturor laturilor. Rezultă coordinația octaedrică a atomilor metalici și legarea prin vîrfuri a tuturor octaedrilor.

Structura ReO_3 se mai poate discuta admițînd un aranjament cubic cu fețe centrate incomplet. Un oxigen din patru lipsește. Repartiția locurilor vacante este regulată. Rezultă un schelet lacunar. Lacunele octaedrice (una la trei oxigeni) sînt însoțite de lacune cubooctaedrice limitate de 12 ioni oxigen (o lacună la trei oxigeni). Acest schelet lacunar este format din octaedri legați prin vîrfuri cu ionii Re(VI) în goluri octaedrice.

Dacă ionii Ca^{2+} din $CaTiO_3$ ocupă golurile cubooctaedrice se obține structura perovschitului care nu este cubic ci monoclinic.

Trioxizii CrO_3, MoO_3, WO_3 și ReO_3 au proprietăți paramagnetice deosebit de accentuate în cazul ReO_3.

Structura CrO_3 constă din lanțuri tetraedrice, infinite, tetraedrii fiind legați prin două vîrfuri:



Există numai forțe van der Waals între lanțuri în acord cu punctul de topire scăzut (197°C).

Trioxidul de molibden are o structură de pătură unică (fig. 6.10). Lanțurile de octaedri își împerechează pe lîngă vîrfurile opuse și laturi

ecuatoriale. Fiecare octaedru își împerechează două laturi adiacente cu grupe similare. Într-o direcție perpendiculară pe planul hîrtiei, octaedrii sînt legați prin vîrfuri. Trei atomi de oxigen ai fiecărui octaedru sînt deci comuni la trei octaedri, doi sînt împerecheați între doi octaedri și al șaselea nu este împerecheat. Compoziția unei astfel de structuri este AX_3 $\left(3\cdot\frac{1}{3}\right)+\left(2\cdot\frac{1}{2}\right)+1=3$. O pătură dublă de MoO_3 se observă în figura 6.11. Se poate observa complexitatea structurii MoO_3 în raport cu cea a ReO_3. Aceasta este o pătură de compoziția AX_3 construită din lanțuri duble de ReO_3.

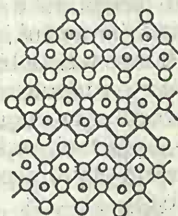


Fig. 6.10. Structura MoO_3.

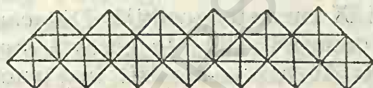


Fig. 6.11. Pătura dublă de MoO_3.

Un studiu de spectrometrie de masă asupra vaporilor de MoO_3 (la 850°C) a arătat că cele mai abundente specii sînt Mo_3O_9, Mo_4O_{12} și Mo_5O_{15}. Încălzind MoO_3 în vid cu molibden la 700°C se obțin: $MoO_{2,62}$ (Mo_9O_{24}), $MoO_{2,98}$ (Mo_8O_{24}) și $MoO_{2,75}$ (Mo_4O_{11}).

Trioxidul de wolfram este monoclinic la temperatura ordinară și tetragonal la temperaturi peste 710°C; a treia formă polimorfă a fost găsită între 200—300°C. Este paramagnetic. Toate formele au structuri de tipul ReO_3.

6.1.7. Oxizi de tip MO_4

Există numai doi oxizi metalici de acest tip: RuO_4 și OsO_4, volatili și cu punct de topire scăzut. Ambii există ca molecule tetraedrice în stare cristalină și de vapori.

6.1.8. Oxizi de tip M_2O_3

Dintre structurile compușilor de tip M_2O_3 o deosebită importanță prezintă cea a *corindonului* (α-Al_2O_3). Oxidul de aluminiu(III) cristalizează în două forme α-Al_2O_3 și γ-Al_2O_3. Cristalele de α-Al_2O_3 se găsesc în scoarță ca mineral numit *corindon*. Pietrele prețioase, rubinul și safirul, nu sînt altceva decît corindon colorat în roșu de un mic conținut de crom și respectiv corindon colorat în albastru de un mic conținut de titan și urme de fer.

Tăria legăturii Al—O—Al și densitatea structurii cristaline a oxidului de aluminiu trivalent sînt responsabile de căldura lui de formare

mare și de punctul său de topire ridicat (circa 2 000°C), de duritatea și refractaritatea sa. El este comparabil ca duritate cu diamantul și deci este folosit ca abraziv.

Duritatea foarte mare (9 Mohs) și caracterul de izolant au mai fost explicate prin caracterul parțial covalent al unor legături din corindon. Structura corindonului este aproximativ hexagonal compactă pentru atomii de oxigen în care ionii Al^{3+} ocupă 2/3 din golurile octaedrice. Fiecare ion de aluminiu este înconjurat de șase ioni O^{2-} și fiecare ion O^{2-} este înconjurat de 4 ioni Al^{3+}.

Într-un sens, structura este deosebit de complexă pentru că se împerechează vîrfuri, laturi și fețe de AlO_6. Modelele acesteia și altor structuri compacte sugerează că această structură este adoptată de preferință față de altele geometric posibile, din cauză că aranjamentul a 4 ioni de Al^{3+} în jurul O^{2-} se consideră mai compact decît cel tetraedric. Am notat în altă parte că din considerații pur geometrice o structură *3D*, M_2X_3 cu coordinație octaedrică regulată a lui M și coordinație regulată tetraedrică a lui X nu este posibilă. Din cauză că se împerechează fețe între perechi de octaedri AlO_6, în această structură există două tipuri de distanțe M—X. Aceasta s-a găsit în structura α-Fe_2O_3, Fe-3O, 1,945 Å și Fe-3O, 2,116 Å.

Structura *hematitei* (α-Fe_2O_3) a fost bine precizată [8]. O singură distanță intra-moleculară este mai mică decît cea așteptată pentru un compus ionic. Distanțele extra-moleculare sînt toate mai mari. Aceasta corespunde unui punct de topire mai scăzut (1 550°C) și unei durități mai mici (5,6 Mohs). Semi-conductivitatea α-Fe_2O_3 este remarcabilă, comparativ cu caracterul de izolant al corindonului. Hematita (α-Fe_2O_3) este antiferomagnetică și celula este deformată ușor la punctul Curie (675°C).

O structură simplă sub formă de pătură nu este posibilă pentru un aranjament compact octaedric M_xX_y dacă x/y=1/8 (ca pentru M_3X_4 sau M_2X_3), din cauză că toate golurile octaedrice între perechi alternante de pături compacte sînt pline cînd x/y este egal cu 1/2.

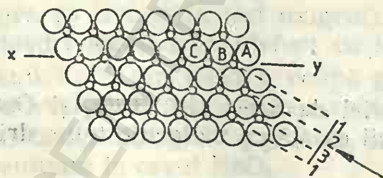


Fig. 6.12. Ocuparea a 1/2 goluri octaedrice dintr-o structură compactă.

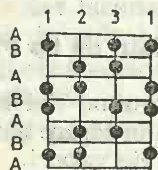


Fig. 6.13. Elevația structurii hexagonal compacte a α-Al_2O_3.

Un mod de a ocupa 1/2 goluri octaedrice între perechi de pături compacte se observă în figura 6.13. O elevație a structurii compacte se poate prezenta în figura 6.12. Planul de proiecție nu este în direcția săgeții din figură ci este planul care intersectează hîrtia pe direcția *xy*. În corindon (α-Al_2O_3) modelul de goluri ocupat de atomii de aluminiu este cel arătat de cercurile pline din figura 6.13. Structură tip corindon se găsește la sesquioxizii de tip Ti, V, Cr, Fe, Rh, Al, Ga. Ultimii patru au și alte forme

polimorfe. Oxizii de Cr (>33°C), Mn și Fe au proprietăți paramagnetice, iar Cr_2O_3 (<33°C) este feromagnetic.

Oxizii lantanidelor de tip La_2O_3 cristalizează în rețele hexagonale (*A*) monoclinice (*B*) și cubice centrate (*C*). Acești oxizi au căldură de formare mare și sînt foarte refractari (puncte de topire de circa 2 000°C). Culoarea oxizilor variază periodic paralel cu structura electronică a elementelor respective.

Structura C-M_2O_3 este legată de cea a CaF_2 din care derivă prin îndepărtarea a 1/4 anioni și rearanjarea cationilor. Atomii M hexacoordinați sînt de două tipuri. În locul a 8 vecini în vîrfurile unui cub, 2 lipsesc. Pentru un sfert de atomi M cei doi sînt la capătul unei diagonale a corpului și cei care rămîn la capetele unei diagonale a feței. Ambele grupe de coordinație pot fi descrise ca octaedri distorsați. Atomii de oxigen sînt 4-coordinați și în această structură este probabilă coordinația tetraedrică a O^{2-} aproximativ regulată, care este responsabilă pentru coordinația mai puțin regulată a ionilor metalici (fig. 6.14). Dacă împărțim cubul în 8 cuburi mici, fiecare bază a cuburilor mici conține trei atomi M, doi în vîrfurile pătratelor bazei și al treilea pe mijlocul laturei opuse, în mod alternativ. În fiecare cub există doi ioni O^{2-} plasați pe o diagonală care pleacă dintr-un vîrf al cubului mic pe mijlocul laturii celeilalte baze, tot alternativ. Celula conține deci 23 atomi M și 16 atomi O.

În contrast cu structura corindonului, structura *C*-M_2O_3 este un asamblaj de împerechere de laturi ale unor octaedri distorsionați. În fluorină fiecare grup de coordinație cubic MX_8 își împerechează o latură cu fiecare 12 grupe MX_8 vecine. Înlocuirea a 2X la sfîrșitul fiecărei fețe diagonale sau diagonală a corpului lasă intacte șase din laturile cubului original astfel încît în structura *C*-M_2O_3 fiecare grup de coordinație octaedrică își împerechează șase laturi.

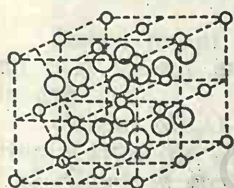
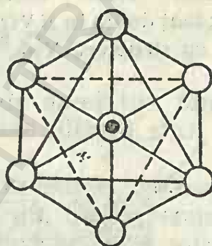


Fig. 6.14. Structura tip C-M_2O_3 a α-Mn_2O_3.



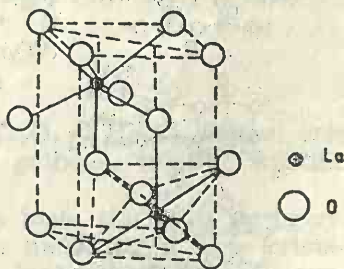


Fig. 6.15. Structura La_2O_3 de tip A-M_2O_3.

Structură de tip *C* apare la oxizii de tip M_2O_3 cu M=Sc, Y, In, Th. Ultimii doi posedă o formă de tip corindon la presiune înaltă.

Structurile A-M_2O_3 și B-M_2O_3 au fost găsite la sesquioxizii 4*f* și 5*f*. Cînd există polimorfism structurile *A*, *B* și *C* sînt caracteristice pentru formele de temperatură înaltă, medie și joasă. Structura *A*-M_2O_3 conține numărul de coordinație 7 pentru atomii metalici (fig. 6.15).

Cercetarea distanţelor dintre atomii de oxigen în La_2O_3 şi cea dintre atomii metalici şi oxigen demonstrează că este vorba de un compus ionic. Raportul razelor pentru coordinaţia 7 este cuprins între 0,73 şi 0,87.

În structura B-M_2O_3, ceva mai complexă, există trei feluri de ioni metalici neechivalenţi, unii cu coordinaţia 6 (octaedrică) şi ceilalţi cu coordinaţia 7 (prismă trigonală monopiramidată). Al şaptelea vecin este apreciabil mai distant decît cei şase din vîrfurile prismei.

Pe baza densităţii este de aşteptat ca sub acţiunea presiunii stabilitatea să varieze în ordinea: $C(NC.6) \rightarrow$ corindon $(NC.6) \rightarrow B(NC.6$ şi $7)$.

În adevăr, oxizii In_2O_3 şi Tl_2O_3 cu structură C trec în corindon sub presiune. Cristalizează cu structura A sesquioxizii de la La—Nd, Pu, Am Cm; cu structura B cei între Sm—Dy şi sub presiune pînă la Lu, iar cu structura C cei dintre Nd—Lu, Pu, Am şi Cm.

6.1.9. Oxizi de tip M_2O_5

Pentaoxidul de divanadiu (V_2O_5) cristalizează într-o reţea rombică. Caracteristică pentru structura V_2O_5 este coordinaţia 5 cu una din legături V—O mai scurtă decît celelalte. Coeficientul de dilatare termică, mai mare în direcţia axei b, s-a interpretat pe baza unei structuri stratificate. Pentaoxidul de divanadiu este slab paramagnetic.

Un lanţ de metavanadat se observă în figura 6.16, în care tetraedrii se leagă printr-un vîrf. Dacă un lanţ dublu (b) se leagă prin atomul marcat cu d se obţine o pătură cu formula V_2O_5, ilustrată diagramatic în (c). În $KVO_3 \cdot H_2O$ numărul de coordinaţie al V este 5, dar în V_2O_5 există un al şaselea vecin într-o pătură adiacentă la 2,8 Å, cum este indicat prin liniile punctate din figură. Structura ideală a V_2O_5 se observă în fig. 6.17, construită din octaedri, spre a arăta relaţia ei cu structura MoO_3. Ţinînd

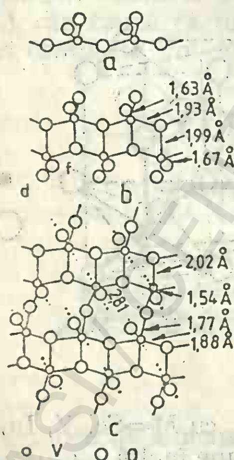


Fig. 6.16. Structurile unor compuşi ai vanadiului. Ionul metavanadat $(VO_3)^-$ (a); lanţ dublu în $KVO_3 H_2O$ (b); pătură cu structura V_2O_5 (c).

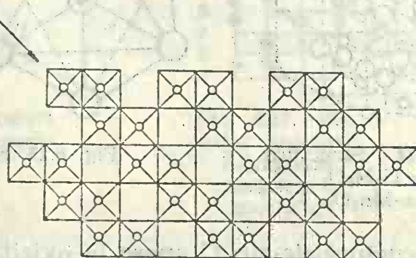


Fig. 6.17. Structura V_2O_5 idealizată.

seama de aspectul distanţelor V—O, este mai realist să se descrie coordinaţia ca o piramidă pătrată. Dacă structura este privită în direcţia săgeţii (fig. 6.17) atunci fiecare pătrat reprezintă, ca mai înainte, un lanţ de tip ReO_3, perpendicular pe planul hîrtiei.

Legătura mai lungă V—O din fiecare octaedru este arătată ca o linie întreruptă.

Una dintre legături V—O este de 2,80 Å și poate fi considerată ca o legătură van der Waals, motiv pentru care coordinația vanadiului este 5, în formă de prismă cu baza pătrată deformată. Chiar acest aranjament tinde către coordinația patru deoarece o legătură, la 2,02 Å, este mai slabă decît celelalte. Aceste legături slabe determină o structură în pături, ceea ce explică clivajul perfect după direcția (001).

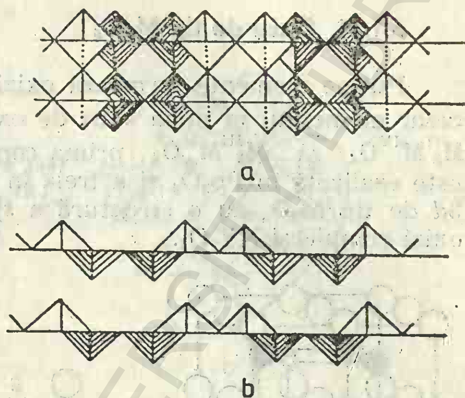


Fig. 6.18. Structura V_2O_5: *a* — fără eliminare; *b* — cu eliminarea unui oxigen.

Reprezentînd grupul de coordinație ca o piramidă pătrată, adică eliminînd fiecare al șaselea oxigen din octaedru, structura se reprezintă ca în figura 6.18 (*b*). Acest grup de coordinație caracteristic s-a găsit pentru toți atomii de V în două bronzuri ale vanadiului cu structură esențial aceeași ca în V_2O_5.

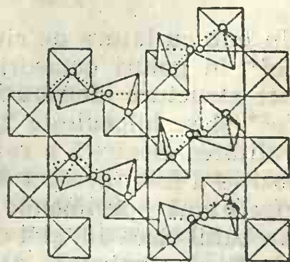
În contrast cu V_2O_5 remarcăm complexitatea oxizilor Nb_2O_5 și Ta_2O_5. Formele polimorfe ale Nb_2O_5 rezultă din modul diferit în care octaedrii NbO_6 își împerechează vîrfurile și laturile. Împerecherea laturilor unui grup de coordinație octaedric reduce raportul M : O sub 1 : 3. Același proces care dă raportul exact 2 : 5 furnizează oxizi ca $Nb_{12}O_{29}$, $Nb_{22}O_{54}$ și $Nb_{25}O_{62}$ și numeroși oxizi ai Mo și W intermediari între MO_2 și MO_3.

6.1.10. Oxizi de tip M_2O_7

Există puțini oxizi de acest tip: Mn_2O_7, Tc_2O_7 și Re_2O_7. Primul este un ulei colorat închis, iar ultimii sînt solide galbene, volatile, solubile în apă.

Oxidul Mn_2O_7 este presupus molecular în toate stările de agregare. Heptaoxidul de ditechnețiu, Tc_2O_7, constă din molecule în stare cristalină. Conduce electricitatea în stare solidă. În fază lichidă este rău conducător.

Oxidul Re_2O_7 se vaporizează ca molecule de același tip. Cristalul are o structură interesantă în pături. Un număr egal de atomi metalici sînt în coordinație tetraedrică și octaedrică (fig. 6.19). Dacă lanțurile de octaedri împerecheați prin vîrfuri la două nivele diferite sînt legate prin tetraedri, se formează cicluri din doi tetraedri și doi octaedri care sînt perpendiculare pe planul hîrtiei. În fiecare octaedru ReO_6 trei legături Re—O sînt apreciabil mai


Fig. 6.19. Structura Re_2O_7.

lungi decît celelalte. Dacă se rup două legături ale ciclului se produc molecule Re_2O_7, ceea ce explică volatilitatea oxidului solid. Structura Re_2O_7 este foarte apropiată de a $Re_2O_7(H_2O)_2$, primul produs de hidratare al heptaoxidului de direniu.

6.1.11. Oxizi de tip M_3O_4

Puține elemente formează oxizi de tip M_3O_4 care conțin în mod necesar elementul în două stări de oxidare. Din trei posibilități $M^{I}_2M^{VI}O_4$, $M^{II}_2M^{IV}O_4$ și $M^{III}_2M^{II}O_4$, prima corespunde unei oxosări K_2WO_4, a doua este realizată în Pb_3O_4 și a treia în Fe_3O_4, Co_3O_4, Mn_3O_4 și Eu_3O_4. Oxizii $3d$ de tip M_3O_4 au o structură a *spinelului* care este adoptată de mulți oxizi complecși XY_2O_4.

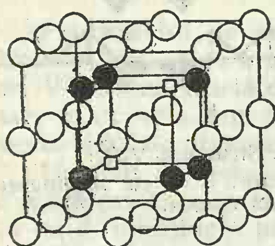


Fig. 6.20. Structura Pt_3O_4.

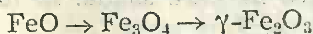


Fig. 6.21. Structura $Na_xPt_3O_4$.

Oxidul Pt_3O_4 prezintă o structură de tip fluorină (fig. 6.20). Trei goluri cubice din patru sînt ocupate de atomii de platină. Golurile vacante ale platinei formează o rețea de două ori mai mare decît cea cubică simplă a ionilor de oxigen.

Pentru compusul $Na_xPt_3O_4$ $(0<x<1)$ s-a propus structura [9] din figura 6.21. Se pare că Pt_3O_4 nu poate exista fără sodiu. În rețeaua Pt_3O_4 fiecare oxigen este legat de 3Pt (Pt—O, 1,97 Å) și fiecare Pt formează patru legături coplanare cu atomii de oxigen. Fiecare atom metalic are doi atomi Pt (la 2,79 Å) completînd un grup de coordinație alungit, cum arată liniile groase întrerupte. Atomii de sodiu ocupă goluri înconjurătoare de opt oxigeni în vîrfurile unui cub.

În cazul oxizilor ferului avem următoarea relație între oxizii săi:



$$FeO \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow \gamma\text{-}Fe_2O_3$$

Un cub cu latura de circa 8,6 Å conține 32 ioni O^{2-} și poate primi 32 ioni Fe^{2+} în goluri octaedrice între ionii de oxigen cubic compacți. Aceasta este structura ideală a FeO stoechiometric. Dacă se elimină o porțiune de Fe^{2+} și se înlocuiește 2/3 din numărul său cu ioni Fe^{3+}, se menține neutralitatea electrică a rețelei. Se obține FeO deficient în fer. Această compoziție a fost incorect descrisă ca FeO, conținînd un exces de oxigen. S-a sugerat că specimenul $Fe_{0,9}O$ constă din clusteri de vacanțe periodice (probabil circa 13) și 4 cationi în goluri tetraedrice.

Dacă eliminarea de fer continuă pînă cînd rămîn numai 24 atomi de fer în volumul conținînd 32 atomi de oxigen, compoziția este Fe_3O_4. Eli-

minarea în continuare a fierului duce la γ-Fe_2O_3, cu o medie de $21\frac{1}{3}$ atomi metalici în același volum. Rețeaua FeO se extinde prin adiție de mai mult oxigen. Se formează noi pături de oxigen cubic compact. În acestea ionii de fer migrează, rezultînd o continuă descreștere a concentrației atomilor de fer într-un volum dat al rețelei de oxigen.

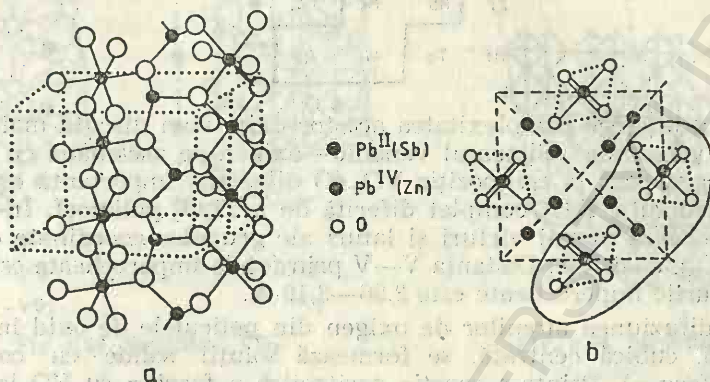


Fig. 6.22. Structura Pb_3O_4 (*a*) și $ZnSb_2O_4$ (*b*).

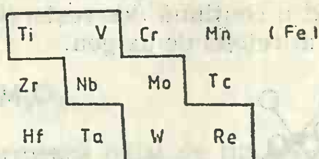
Existența a trei oxizi ai plumbului, PbO, Pb_3O_4 și PbO_2, a fost de mult timp recunoscută. Se cunosc și oxizii Pb_2O_3 și $Pb_{12}O_{19}$ intermediari între PbO și PbO_2. Deoarece PbO, Pb_3O_4 și PbO_2 sînt în anumită măsură interconvertibili, se obțin ușor amestecuri. Acești oxizi au culori frapante: PbO galben și roșu, Pb_3O_4 roșu, Pb_2O_3 negru, PbO_2 maro și negru. Această variație de culori arată, ca și în cazul PbS cu luciu metalic briliant și semiconductivitate, că legăturile nu sînt de tip simplu. Miniul cristalizează în sistemul pătratic.

Structura miniului constă din lanțuri de octaedri $Pb^{IV}O_6$, care își împerechează două laturi opuse. Aceste lanțuri sînt legate prin atomi de Pb^{II}, fiecare cu un aranjament piramidal al celor trei atomi de oxigen vecini. Unghiurile O—Pb—O sînt de 76°, ca în PbO. În figura 6.22 (*b*) se observă lanțurile de octaedri $Pb^{IV}O_6$ legați prin ionii Pb^{II} coordinați piramidal. În consecință miniul posedă o rețea tipic ionică formată din ioni Pb^{4+}, Pb^{2+} și O^{2-}. Miniul este un compus stoechiometric. Se consideră că este un plumbat de plumb (Pb_2PbO_4) fără să existe grupe PbO_4 în rețea. Compusul $ZnSb_2O_4$ este izostructural cu Pb_3O_4.

6.2. Structura oxizilor unor metale tranziționale

Pentru discuția următoare este convenabil să grupăm împreună cele șase elemente: Ti, V, Nb, Mo, W și Re. Relația diagonală scoasă în evidență mai jos este asociată pe de o parte cu creșterea volumului, caracter mai electropozitiv, scăderea stabilității oxidului în stare de oxidare mai

mică a Zr, Hf și Ta în comparație cu elementele din dreapta și pe de altă parte cu creșterea asemănării în starea de oxidare superioară cu elementele tipice Si, P, S și Cl, pe măsură ce trecem de-a lungul seriei Ti, V, Cr, Mn.



Spre a înțelege complexitatea acestor oxizi vom discuta mai în detaliu oxizii vanadiului. Sistemul vanadiu—oxigen se aseamănă cu sistemul titan—oxigen pînă la compoziția VO_2. O diferență importantă este furnizată de structura V_3O_5 complet diferită de a Ti_3O_5 polimorf. În V_3O_5 nu se împerechează numai vîrfuri și laturi ale grupelor coordinate octaedric (ca în Ti_3O_5), ci și fețe. Distanța V—V prin fețele împerecheate este 2,74 Å și prin laturile împerecheate este 2,96—3,10 Å.

Prin difuziunea atomilor de oxigen din peliculele de oxid în rețeaua vanadiului, cubică centrată, se formează soluții solide cu compoziția $VO_{<0,01}$ (faza α). Printr-o reacție peritectică a fazei α cu VO la 1 220°C se formează faza β ($VO_{0,18}$—$VO_{0,33}$) tetragonală. În afară de aceste faze s-au mai pus în evidență oxizii din tabelul 6.6. Oxidul VO este omogen

Tabelul 6.6

Oxizi ai vanadiului

Oxid	Fază	Structură
$VO_{0,53}$	γ	Monoclinic
VO	δ	Tip NaCl
$VO_{1,27}$	ε	Suprastructură tetragonală tip NaCl
$VO_{1,50}$	ξ	Tip corindon
$VO_{1,67}$	η	Șase oxizi V_nO_{2n-1}
$VO_{1,87}$		V_3O_5—V_8O_{15}
VO_2	θ	Tip rutil dezordonat monoclinic
$VO_{2,17}$	χ	V_6O_{13} Monoclinic
$VO_{2,25}$		V_4O_9
$VO_{2,33}$		V_3O_7
$VO_{2,5}$	λ	V_2O_5

la 900°C în domeniul $VO_{0,85}$—$VO_{1,24}$. Acest oxid cristalizează în interiorul domeniului de stabilitate într-o rețea cubică cu fețe centrate de tip NaCl. Conform acestei structuri fiecare ion V^{2+} are 12 vecini apropiați cu care interacționează datorită suprapunerii orbitalelor t_{2g}.

Din diferența de 15% între densitățile determinate picnometric și cele deduse röntgenografic, s-a presupus că rețeaua monoxidului, la o compoziție stoechiometrică, are o serie de lacune pentru oxigen și vanadiu, care sînt repartizate statistic.

Oxidul $VO_{1,27}$ este deficient în vanadiu. Dioxidul VO_2 peste 68°C prezintă structura rutil tetragonal.

Trioxidul de divanadiu prezintă un punct de transformare sub care există o modificație monoclinică și peste acest punct una romboedrică. Nu se știe precis dacă la punctul de transformare starea antiferomagne-

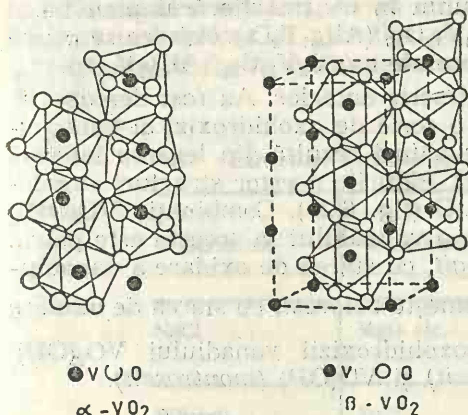


Fig. 6.23. Structura VO_2.

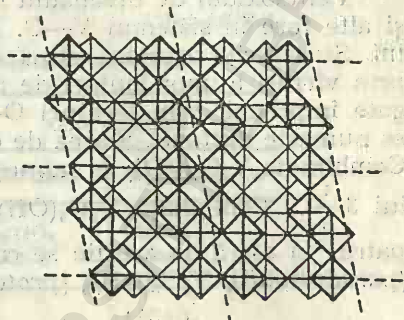


Fig. 6.24. Structura V_6O_{13}.

tică trece în paramagnetică asociată cu o schimbare a structurii cristaline sau este vorba numai de o modificare de rețea.

În V_2O_3 și oxizii intermediari între V_2O_3 și VO_2 există o coordinație octaedrică a vanadiului, puternic distorsată, în unele cazuri. De exemplu în V_4O_7 distanța V—O variază de la 1,78—2,12 Å, iar în VO_2 monoclinic de la 1,76—2,06 Å, dar în oxizii între VO_2 și V_2O_5 (adică cu stări de oxidare IV și V) distorsiunea unor octaedri este așa de mare încît coordinația este mai bine descrisă ca o pentacoordinație.

Dioxidul de vanadiu sub ~70°C este cristalizat într-o rețea monoclinică (forma α) și peste temperatura respectivă cristalizează într-o rețea tip rutil (forma β). Cele două modificații se observă în fig. 6.23.

În V_6O_{13} există un număr egal de trei feluri de atomi de vanadiu neechivalenți, cu vecinii cei mai apropiați la diferite distanțe. În V_3O_7 coordinația unei treimi din atomii metalici este octaedric distorsată, în timp ce ceilalți au cinci vecini cei mai apropiați.

Oxidul V_6O_{13} care conține V^{IV} și V^{V} se consideră că joacă un rol important în acțiunea catalitică a pentaoxidului de divanadiu în oxidarea SO_2 la SO_3.

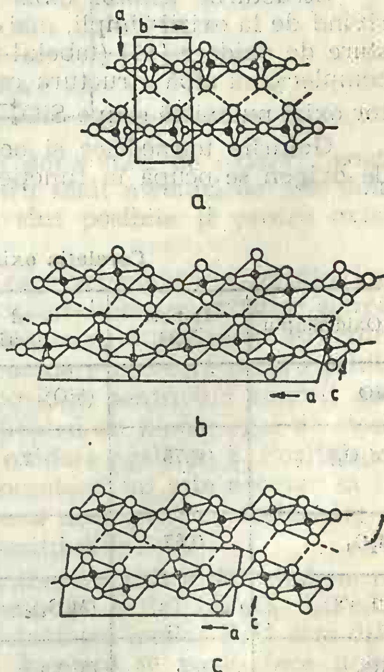


Fig. 6.25. Structura unor oxo-hidroxizi de vanadiu, $VO(OH)_2$ (*a*), $V_4O_4(H)_6$ (*b*), $V_3O_4(OH)_4$ (*c*).

Structura V_6O_{13} a fost determinată de G a l y [10] și se observă în fig. 6.24. Între păturile paralele de oxigen se creează prisme aproape pătrate în care dacă intră atomi de oxigen în centrul lor se obține $V_{12}O_{30}$.

Pătrunderea unor atomi de aluminiu în centrul fiecărui plan bazal al prismelor furnizează compoziția $Al_4V_{12}O_{30}$ ($Al_{0,67}V_2O_5$). Adesea se ocupă numai o parte din vacanțe. Rezultă formule ca $Al_2V_{12}O_{30}$ ($Al_{0,33}V_2O_5$).

Pentaoxidul de divanadiu a fost descris anterior. Au fost descoperite și alte faze în sistemul V—O. Există o serie de oxohidroxizi ai vanadiului. Structurile acestora sub formă de pături rezultă din legarea laterală prin vîrfuri a unor lanțuri de tip rutil. Păturile acestor structuri sînt legate împreună prin legături O—H . . . O (fig. 6.25). Combinația $VO(OH)_2$ se numește *duttonit*. Starea de oxidare a vanadiului în aceasta este patru. Combinația $V_4O_4(OH)_6$ se numește *häggit*, cu starea de oxidare a vanadiului $3\frac{1}{3}$. Combinația $V_3O_4(OH)_4$ se numește *doloresit* cu starea de oxidare patru. În afară de aceștia se cunosc oxohidroxizii vanadiului $VO_2(OH)$ *(paraduttonit)*, $V_3O_3(OH)_5$ *(protodoloresit)* și $VO(OH)$ *(montroseit)*.

6.3. Oxizi complecși

Structurile acestor oxizi pot fi raționalizate, considerîndu-i ca derivînd de la oxizii simpli, mai ales cînd toți atomii metalici sînt de aceeași stare de oxidare [11] (tabelul 6.7). Nu înseamnă că este necesar ca oxizii complecși să aibă structura celor simpli. De asemenea în structura acestor oxizi nu există grupe SiO_4^{4-} sau WO_6^{6-}.

Golurile tetraedrice și octaedrice dintr-o pătură compactă a ionilor de oxigen se ocupă în funcție de dimensiunile cationilor. Astfel, trebuie

Tabelul 6.7

Corelația oxizilor complecși cu cei simpli

Oxid simplu	Raport M/O	Grad de polimerizare	Sarcina totală a cationului	Oxid complex	Exemplu
MO	1	$(MO)_2$	4	XYO_2	$NaFeO_2$
$[M_3O_4]$	0,75		8 8	XY_2O_4 X_2YO_4	$MgAl_2O_4$ Mg_2SiO_4
M_2O_3	0,67		6	XYO_3	$FeTiO_3$
		$(M_2O_3)_2$	12	X_3YO_6	Ba_3WO_6
MO_3	0,5	$(MO_2)_2$	8	XYO_4	$MgWO_4$
		$(MO_2)_3$	12	XY_2O_6	$MgNb_2O_6$

să existe o diferență mare între rețelele care conțin ioni Be^{2+} (0,31 Å) și cei de Ba^{2+} (1,35 Å), deoarece ultimul are dimensiuni comparabile cu ionii de oxigen (1,40 Å).

În oxizii complecși, cu structura celor simpli, poate apărea un aranjament întîmplător al atomilor celor două sau mai multe metale (aranjament statistic) sau un aranjament regulat (superstructură) (tabelul 6.8).

Tabelul 6.8

Structuri comune oxizilor simpli și complecși

Structură	Oxid simplu	Oxid complex	
		statistică	superstructură
NaCl	MgO etc.	Li_2TiO_3 $LiFeO_2$	$LiNiO_2$ $LiInO_2$
Würtzit	ZnO		$LiGaO_2$
Rutil	$TiPO_2$	$CrTaO_4$ $CrNbO_4$	$ZnSb_2O_6$
Corindon	α-Al_2O_3	—	$FeTiO_3$ $LiNbO_3$
C-M_2O_3	Mn_2O_3	$CaUO_3$	

Dacă oxidul binar conține metalul în două stări de oxidare, poate exista o vecinătate apreciabil diferită pentru ionii metalici de cele două feluri (ex. în Pb_3O_4). Astfel de structuri sînt posibile și pentru oxizii complecși.

Există oxizi complecși cu structuri în care vecinătățile diferiților ioni metalici sînt atît de diferite încît nu se pot corela cu ale oxizilor simpli. Diferența volumetrică dintre ioni necesară pentru stabilizarea structurii poate fi prea mare, sau cele două stări de oxidare necesare pentru echilibrarea sarcinilor în structură nu pot fi posibile pentru un anumit metal. În structura scheelitului de exemplu, pentru un număr egal de atomi 8 și 4 coordinați este necesară o stare de oxidare egală cu 8. Pozițiile cu diferite numere de coordinație în oxizii complecși nu este necesar să fie ocupate de atomi metalici diferiți. Totuși este neobișnuit ca același tip de ion să ocupe într-un cristal trei tipuri de poziții diferite.

Descrierea structurii oxizilor micști întîmpină dificultăți cînd ne referim la tipurile generale sau clase de compuși. Astfel $LiFeO_2$, $LiFe_5O_8$, $LaFeO_3$, $Y_3Fe_5O_{12}$ se numesc *ferite*, dar vecinătatea ionilor Fe^{3+} este diferită în fiecare caz. Descrierea structurii acestora se poate face ținînd seama de tipurile de structură cu care poate fi pus în corelație fiecare compus: $LiFeO_2$ *(clorură de sodiu)*, $LiFe_5O_8$ *(spinel)*, $LaFeO_3$ *(perowskit)* și $Y_3Fe_5O_{12}$ *(granat)*.

6.3.1. Oxizi de tip ABO_2

Cînd oxizii de acest tip conţin un ion alcalin, ei se mai pot formula $M^IM^{III}O_2$. Dar există şi oxizi de acest tip care nu conţin metale alcaline ca $CuCrO_2$ şi $CuFeO_2$.

Un număr de oxizi $M^IM^{III}O_2$ au structuri corelate direct cu oxizii $M^{II}O$ (tabelul 6.9).

Tabelul 6.9

Structura oxizilor $M^I M^{III} O_2$

Coordinaţia lui M	Structura	Exemple
Tetraedrică (ambii)	Blendă superstructură	$LiBO_2$
	Würtzit superstruct.	$LiGaO_2$
	β-BeO	γ-$LiAlO_3$
Octaedrică (ambii)	NaCl superstructură	
	Tetragonală	$LiFeO_2$, $LiInO_2$
		$LiScO_2$, $LiEuO_2$
	Romboedrică	$LiNiO_2$, $LiYO_2$
		$NaFeO_2$, $NaInO_2$
M^I 2 coliniar	$NaHF_2$	$CuCrO_2$
M^{III} 6 octaedric		$CuFeO_2$

Aceşti oxizi au structura NaCl în care A şi B ocupă golurile octaedrice dintr-o reţea compactă de oxigen. Structura NaCl se poate distorsa. Prin extensia unei diagonale a corpului sau după o latură se obţine o structură romboedrică (ex. $LiNiO_2$) sau o structură tetragonală (ex. $LiInO_2$). Este clar că ambele modificaţii conservă superstructura NaCl care a fost găsită în oxizii simpli MO.

Superstructura NaCl romboidală este adoptată de un număr mare de compuşi ai Cu şi Ag de tip $M^IM^{III}O_2$ (M^{III}=Al, Cr, Co, Fe, Ga, Rh) şi de $PdCoO_2$, $PdCrO_2$, $PdRhO_2$, $PtCoO_2$. S-a confirmat, prin spectroscopia Mössbauer, că oxidul $CuFeO_2$ conţine ioni Fe^{3+} şi deci ioni Cu^+. Ferita de sodiu ($NaFeO_2$) romboedrică poate fi descrisă ca o structură de tip NaCl deformată. Dacă sarcinile ionilor sînt diferite, proporţiile lor sînt fixate, însă ionii de diferite feluri pot fi aranjaţi fie întîmplător, fie regulat.

În structurile statistice simetria complet cubică se păstrează, structurile ordonate sînt superstructuri ale NaCl. Oxidul dublu $LiFeO_2$ are structura de tip NaCl. Ionii Li^+ și Fe^{3+} sînt repartizați statistic în golurile octaedrice [12]. Structura $LiNiO_2$ este o superstructură romboedrică a NaCl, pe cînd $LiInO_2$ este o superstructură tetragonală a NaCl (fig. 6.26).

Aparent compușii paladiului și platinei conțin metalul nobil în stare formală de oxidare +1. Există un anumit dubiu asupra stoechiometriei compusului $PtCoO_2$. Dacă este metal deficient el poate fi $Pt^{2+}_{0,8}Co^{3+}_{0,8}O_2$. În compușii cu Pd și Pt aparent există legături metal—metal (tabelul 6.10).

Tabelul 6.10

Distanțe M—M în oxizii ABO_2

Compus	A-6A	Distanță în metal	
$CuFeO_2$	3,04 Å	2,56 Å (Cu)	semiconductor
$AgFeO_2$		2,89 Å (Ag)	
$PtCoO_2$	2,83 Å	2,77 Å (Pt)	conductori metalici
$PdCoO_2$		2,75 Å (Pd)	

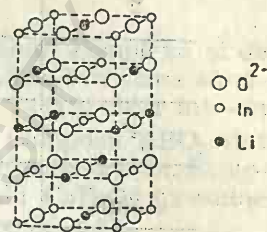


Fig. 6.26. Superstructura $LiInO_2$.

În compusul $HNaF_2$ de tip ABO_2 există o coordinație liniară a lui A de către oxigen, însă A are de asemenea 6A vecini, deci coordinația Pt și Pd în acești compuși trebuie să fie probabil descrisă ca 2+6 (bipiramidă hexagonală), cei șase vecini ecuatoriali fiind atomi metalici. Delocalizarea electronilor în pătura hexagonală a atomilor metalici este responsabilă de conducția metalică, sugerînd formularea $Pt^{II}Co^{III}O_2$.

6.3.2. Oxizi de tip ABO_3

Această categorie de oxizi complecși se divide în două grupe: cei care conțin ioni A și B de aproximativ același volum, capabili să formeze o coordinație octaedrică cu oxigenul (ex. ionii 3d M^{2+} și M^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, In^{3+} etc.) și cei care conțin ioni mai voluminoși care, împreună cu O^{2-}, pot forma pături compacte AO_3.

Oxizii din prima grupă adoptă structura unui sesquioxid cu un aranjament a lui A și B fie statistic fie ordonat.

Cînd 2/3 din golurile octaedrice dintr-o rețea cubic compactă de oxid sînt ocupate, structura oxidului M_2O_3 este cea a corindonului (α-Al_2O_3). Dacă cationii sînt de două tipuri, A și B, atunci fiecare ocupă 1/2 din golurile octaedrice. După modelul ocupării golurilor octaedrice se pot distinge două tipuri de structuri ABO_3. Forma cea mai comună, cunoscută sub numele de *ilmenit* ($FeTiO_3$), este comună pentru oxizii de tip $M^{II}TiO_3$, în care M^{2+} este mic. Cealaltă formă exemplificată de $LiSbO_3$ are o rețea hexagonal compactă de oxid puternic distorsată.

Oxizii metalelor de tranziție $M^{3+}M^{3+}O_3$ adoptă o structură statistică de corindon, iar cei de tip $M^{+2}M^{+4}O_3$ o superstructură ilmenit. Din prima categorie se citează cuplurile: FeV, TiV, MnFe, FeCr, VCr, NiCr, iar din a doua cuplurile FeTi, CoTi, NiTi, $CoMn^{4+}$, NiMn, MgMn.

Există unele sisteme cu structuri de *pyrochlor*, deficiente în oxigen $A_2B_2O_{7-x}$ stabile la $x=1$ (ex. $PbReO_3$, $BiYO_3$, $AgSbO_3$, $BiScO_3$, $PbTcO_3$). Presiunea poate converti acești oxizi într-o structură de tip perowskit, ca de exemplu în cazul $BiYO_3$ și $BiScO_3$.

Tabelul 6.11

Structuri cu pături compacte AO_3

Număr pături	Succesiune	Grup de fețe împerecheate	Exemple
2^x	*h*	Lanțuri	$BaNiO_3$
3	*c*	—	Perowskiți
4^x	*hc*	Toate perechi	$BaMnO_3$ t. înaltă
5	*hhccc*		$Sr_5Ta_4O_{15}$
6^x	*hcc*	Singular+perechi	$BaTiO_3$ hex.
8	*ccch*	—	$Sr_4Re_2SrO_{12}$
9^x	*chh*	Grup de 3	$BaRuO_3$
12	*hhcc*	—	$A_4Re_2BO_{12}$ A=Sr, Ba B=Mg, Zn, Co

Cationii care au volum comparabil cu O^{2-} formează pături compacte cu diferite succesiuni (tabelul 6.11). Cationii mici pot ocupa golurile mici dintre șase ioni O^{2-} spre a forma structuri de tipul $A_nB_mO_{3n}$. Octaedrii se pot lega numai prin vîrfuri și/sau fețe.

Structura $BaTiO_3$ este comparată cu a perowskitului. În figura 6.27 se observă secțiuni prin diferite pături spre a ilustra relația între octaedrii BO_6. În ceea ce privește proprietățile magnetice, este important să distingem între structurile în care octaedrii se înlănțuie numai prin vîrfuri și cele în care are loc împerecherea prin fețe. Împerecherea fețelor este asociată cu legături scurte metal-

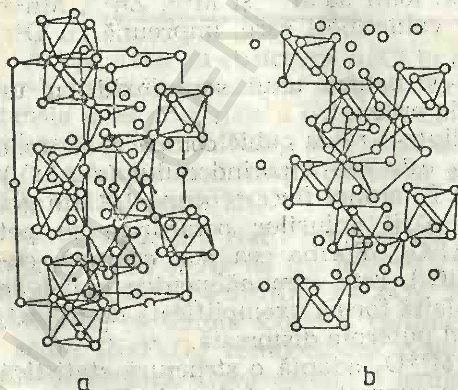


Fig. 6.27. Structura $BaTiO_3$: *a* — hexagonală; *b* — cubică.

metal (ex. Ru—Ru, 3,55 Å în $BaRuO_3$) și adesea cu proprietăți electrice și magnetice anormale.

Împerecherea fețelor în structurile marcate cu un asterisc, în tabelul 6.11, variază de la formarea perechilor în $BaTiO_3$ hexagonal și $BaMnO_3$ de temperatură înaltă prin grupuri de 3 în $BaRuO_3$ la lanțuri infinite de octaedri în $BaNiO_3$ în care fiecare octaedru NiO_6 își împerechează o pereche de fețe opuse.

Odată cu creșterea presiunii și cu descreșterea volumului lui A în seria $BaMnO_3$, $SrMnO_3$, $CaMnO_3$ caracterul hexagonal scade.

6.3.2.1. Structura perowskitului

Această structură este adoptată de câteva halogenuri complexe și de mulți oxizi complecși. Ultimii sînt foarte numeroși deoarece suma sarcinilor A și B (+6) se poate realiza din 1+5, 2+4 sau 3+3 și chiar într-un mod mai complex, ca de exemplu în $Pb(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$. Compușii ABO_3 sînt polimorfi. Acțiunea presiunii produce alte exemple de polimorfism. Structurile de perowskit ale unor compuși ca de exemplu $CaFeO_3$ (presiune înaltă), $SrFeO_3$, $BaFeO_3$ stabilizează starea de oxidare IV a Fe.

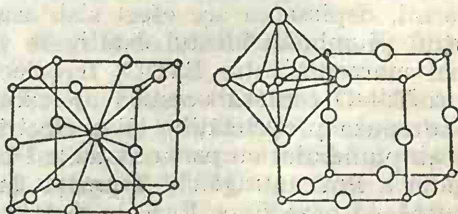
Structura ABO_3 cea mai comună este a perowskitului ($CaTiO_3$). Structura prevalează cînd cationul A este comparabil ca volum cu ionul oxid. Rezultă o pătură compactă din unități AO_3 sub forma unui lanț infinit. Cationii cei mai mici B ocupă golurile octaedrice din rețeaua compactă (AO_3). Cationul A este 12 coordinat. Structura ideală a perowskitului este cubică dar apariția variantelor distorsate este comună. Perowskiții distorsați au importanță tehnologică mare din cauza proprietăților lor dielectrice și magnetice. Există trei clase de perowskiți (tabelul 6.12).

Tabelul 6.12

Clase de perowskiți

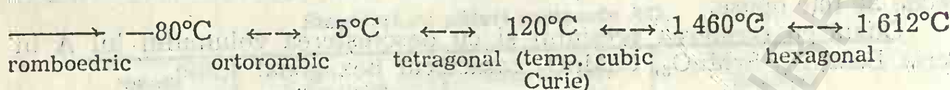
			$r(X^{n+})$ [Å]	$r(Y^{n+})$ [Å]
$X^{I}Y^{V}O_3$	1 : 5	$KNbO_3$	1,60	0,64
$X^{II}Y^{IV}O_3$	2 : 4	$BaZrO_3$	1,60	0,72
$X^{III}Y^{III}O_3$	3 : 3	$LaGaO_3$	1,32	0,62

Chiar perowskitul ($CaTiO_3$) nu are structură ideală ci ușor distorsionată (fig. 6.28). Deviațiile de la simetria cubică sînt importante pentru proprietățile dielectrice și magnetice ale acestor compuși. Unii compuși sînt feroelectrici (de exemplu $BaTiO_3$), alții antiferoelectrici (de exemplu $PbZrO_3$ și $NaNbO_3$), feromagnetici ($LaCo_{0,2}Mn_{0,8}O_3$) și antiferomagnetici ($GdFeO_3$, $LaFeO_3$ etc.).


Fig. 6.28. Structura perowskitului.

Niobații, tantalații alcalini, zirconații alcalino-pămîntoși au proprietățile $BaTiO_3$ mai mult sau mai puțin accentuate [13]. Toți au un punct Curie peste care feroelectricitatea dispare, în timp ce rețeaua se deformează ușor și devine mai simetrică.

Oxidul $BaTiO_3$ are cinci forme cristaline din care primele trei sînt feroelectrice:



Axa de polarizare a primului este o diagonală a cubului, la al doilea o diagonală a feței cubului și al treilea se polarizează spontan în lungul axei *c* (latură a cubului original).

Considerînd cristalul pur ionic se poate scrie relația între razele lor:

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O)$$

Pentru variantele deformate se introduce un factor de toleranță *t*:

$$r_A + r_O = t\sqrt{2}(r_B + r_O)$$

Valoarea lui *t* este cuprinsă între 0,80—1,00. Pentru structura cubică *t* trebuie să fie mai mare decît 0,89. Factorul de toleranță se poate utiliza spre a aproxima structura ideală. Utilizarea acestui factor este limitată deoarece razele ionice nu sînt constante în toate cristalele.

Determinările de raze X și difracție de neutroni ale poziției Ti și Ba(Pb) arată mici deplasări ale acestora din poziția octaedrică perfectă pentru $BaTiO_3$. În $PbTiO_3$ tetragonal deplasarea Ti și Pb din poziția ideală a octaedrilor de oxigen este și mai evidentă. Vecinătatea Ti pentru cele două cazuri se observă în figura 6.29.

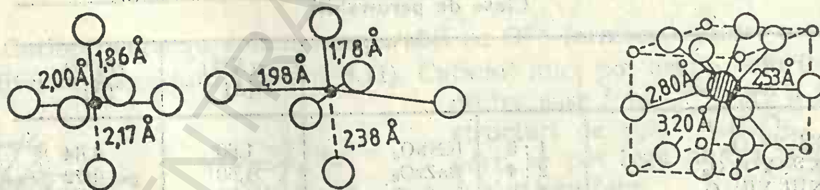


Fig. 6.29. Vecinătăți în structura de tip perowskit.

În ambele cazuri titanul este deplasat din centrul octaedrilor, dînd o distanță Ti—O mai scurtă (1,86 Å și respectiv 1,78 Å). În ceea ce privește bariul, deplasarea are efect slab asupra celor 12 distanțe Ba—O, dar în cazul plumbului efectul este mare (fig. 6.29). Această diferență este cea mai marcantă între $BaTiO_3$ feroelectric și $PbTiO_3$. Scurtarea unei legături Ti—O conferă acesteia un caracter mai covalent. Disimetria creată este cauza proprietăților piezoelectrice ale titanatului de bariu. Vecinătatea plumbului cu patru distanțe Pb—O scurte de o parte este o reminiscență a PbO tetragonal. Tranziția la forme feroelectrice ar putea fi discutată pe baza unor forțe la distanță mare, ale interacțiilor dipolice sau prin creșterea caracterului de legătură covalentă Pb—O.

Compușii $LaMnO_3$, $PrMnO_3$, $GdMnO_3$, $CaMnO_3$ și soluțiile lor solide sînt feromagnetice ca și spinelii.

Faptul că structurile compușilor ABO_3 sînt dependente nu numai de dimensiunile ionilor ci și de natura lui B s-a demonstrat prin studii comparative.

Dacă atomul B este înlocuit progresiv cu un al doilea metal, o diferență mare de volum tinde să formeze o superstructură mai degrabă decît un aranjament statistic al celor două feluri de ioni. Astfel de compuși sînt Ba_2CaWO_6 și $Ba_3SrTa_2O_9$. Compușii de tipul $Ba_3M^{II}Ta_2O_9$ (M^{II}=Fe, Co, Ni, Zn, Ca) au un aranjament statistic al lui M^{II} și Ta în poziții octaedrice.

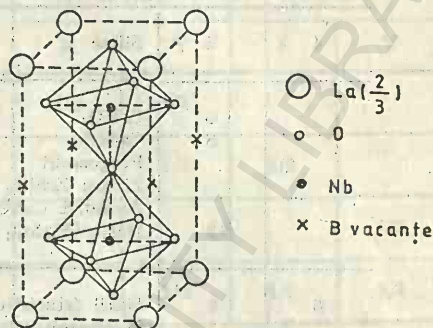


Fig. 6.30. Structura $LaNb_3O_9$.

Compușii MNb_3O_9 (M=La, Ce, Pr, Nb) și MTa_3O_9 (M=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Y, Er) conțin o rețea octaedrică de tip ReO_3 dar cu ocupare incompletă a golurilor cu coordinație 12 (structură defectă de tip perowskit. În figura 6.30 golurile *B* sînt toate vacante și 2/3 din golurile *A* sînt ocupate.

6.3.3. Oxizi de tip ABO_4

S-au găsit numeroase structuri pentru compușii ABO_4. Mulți sînt polimorfi la presiunea atmosferică și adoptă structuri diferite la presiuni mai înalte. Compușii variază de la structurile tip silice cu coordinație tetraedrică a lui A și B la oxo-săruri care conțin oxo-ioni bine definiți BO_4 și număr de coordinație mare al lui A.

Deoarece se cunosc mulți compuși de acest tip cu sarcina totală formală a cationilor +8, majoritatea au structuri cu anionii BO_4 (periodați, molibdați, tantalați, silicați, fosfați etc.). Multe minerale de wolfram sînt de tip AWO_4, în care și A^{2+} și W^{6+} ocupă cîte un sfert din golurile octaedrice dintr-o rețea compactă.

Tipurile de structuri ale acestor oxizi complecși sînt date în tabelul 6.13.

În primul rînd se poate remarca variația vecinătăților lui A cu dimensiunile sale ca în cromații metalelor divalente, de exemplu $MCrO_4$ (M=Pb, Ba, Sr, *N.C.* 12), $CaCrO_4$ (*N.C.* 8) și $MCrO_4$ (M=Zn, Cd, Cu, *N.C.* 6).

S-a găsit coordinația patru a Mo(VI) în $\alpha MnMoO_4$, a Cr(VI) în $CuCrO_4$, V(VI) în $CrVO_4$ etc.

Forma de temperatură înaltă a $CrVO_4$ este o structură statistică tip rutil cu coordinație șase a Cr și V și schimb al coordinației de la patru la șase a As din $AlAsO_4$ la temperatură înaltă. Structura statistică de tip rutil este forma normală pentru mulți compuși $M^{III}M^{V}O_4$, ca de exemplu $MTaO_4$ (M=Cr, Fe, Rh, V), $MNbO_4$ (M=Cr, Fe, Rh), $MSbO_4$ (M=Al, Cr, Fe, Rh, Ga) și $RhVO_4$.

Tabelul 6.13

Structurile compușilor ABO_4

Număr coordinație B	Număr coordinație A	Structură	Exemple
4	4	Silice	BPO_4, $BeSO_4$, $AlAsO_4$
	6	$CrVO_4$	
	8	$CaWO_4$	$CaWO_4$
		Fergusonit	$M^{III}NbO_4$
		Zircon $ZrSiO_4$	YVO_4
		Anhidrit $CaSO_4$	
	12	Barită $BaSO_4$	
6	6	Rutil (statistic)	$CrVO_4$, $AlPbO_4$
		Wolframit (statistic)	MWO_4 (M=Fe, Mn, Ni)
		Wolframit (dezordonat)	$CuWO_4$
4	8	Scheelit defect	$Eu_2(WO_4)_3$

În *wolframit* — $(Fe, Mn)WO_4$ atomii metalici ocupă un sfert din golurile octaedrice într-un aranjament hexagonal compact al atomilor de oxigen. Modelul golurilor ocupate între păturile compacte de oxigen se observă în figura 6.31, în care cercurile mici închise și goale reprezintă atomii de Ni și W în goluri octaedrice între perechi de pături alternative.

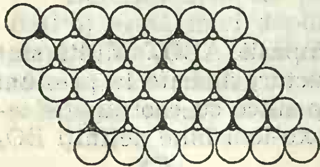


Fig. 6.31. Structura wolframitului.

Oxizii complecși de tipurile $M^IM^{VII}O_4$ ($NaIO_4$, KIO_4, $KRuO_4$), $M^{II}M^{VI}O_4$ ($MMoO_4$, MWO_4 cu M=Ca, Sr, Ba, Pb) și $M^{III}M^VO_4$ ($MNbO_4$, $MTaO_4$ cu M=Y sau 4*f*) cristalizează în structura *scheelitului* (după mineralul cu același nume $CaWO_4$. Scheelitul este tetragonal cu tetraedri WO_4 foarte deformați. Multe minerale din grupa a treia de mai sus cristalizează într-o variantă mult distorsată (fergusonit).

6.3.4. Oxizi de tip AB_2O_4

Acești oxizi complecși pot fi descriși cu o împachetare compactă de sfere egale, cu o anumită proporție din golurile tetraedrice și/sau octaedrice ocupate: 1/2 goluri tetraedrice pentru ionii A și O în *fenacit* (Be_2SiO_4), 1/8 tetraedrice și 1/2 octaedrice în *olivină* (Mg_2SiO_4) și *crysoberyl* (Al_2BeO_4) hexagonal compacte și aceleași goluri ocupate în spinelii (Al_2MgO_4) cubic compacți (tabelul 6.14).

Ținînd seamă de starea de oxidare a ionilor A și B, structurile spinelilor se pot clasifica în trei categorii: cei cu raportul stărilor 2/3 de tip $A^{II}B_2^{III}O_4$ ($CoAl_2O_4$), 4/2 de tip $A^{IV}B_2O_4$ ($TiZn_2O_4$) și 6/1 de tip $A^{VI}B_2^IO_4$

Tabelul 6.14

Oxizi de tip AB_2O_4 și A_2BO_4

Formulă	Tip structură	Tetraedrice		Octaedrice	
		X	Y	X	Y
Be_2SiO_4	Fenacit	1/2	1/2		
Mg_2SiO_4	Olivină		1/8	1/2	
$MgAl_2O_4$	Spinel-normal	1/8			1/2
$MgFe_2O_4$	Spinel-invers		1/4	1/8	1/4

($MoAg_2O_4$). Există evident spineli intermediari între cei normali și cei inverși. Astfel, de exemplu $NiAl_2O_4 = Ni_{0,25}Al_{0,75} \cdot [Ni_{0,75}Al_{1,25}]O_4$, unde paranteza indică ionii care ocupă golurile octaedrice [14]. În fenacit numărul de coordinație este patru pentru ambii cationi, în olivină și spineli este patru pentru A și șase pentru B.

Presiunea tinde să crească numerele de coordinație ale acestor oxizi. Astfel Ca_2GeO_4 cu structura olivinei trece la presiune înaltă în structura K_2NiF_4 (*N.C.* nouă și/sau zece pentru B și șase pentru A).

În olivină (försterit), Mg_2SiO_4, oxigenii formează un asamblaj hexagonal ușor deformat. Ionii Mg^{2+} ocupă jumătate din golurile octaedrice, Si(IV) o optime din cele tetraedrice. Aceasta reprezintă echivalența asamblajului hexagonal compact cu structura spinelică cu asamblaj cubic cu fețe centrate. Golurile neocupate nu sînt distribuite la întîmplare ci după o lege bine definită, de unde rezultă o rețea cu simetrie ortorombică.

Cea mai importantă este structura spinelilor normali și inverși din aceste tipuri de oxizi. Structura spinelilor (fig. 6.32) se poate prezenta ca o rețea octaedrică de compoziție AX_2 (atacamit), care derivă din cea de NaCl, prin eliminarea unor șiruri alternante de ioni metalici pe direcția săgeților. Șirurile lipsă sînt paralele cu diagonalele pătratelor bazelor. În figura 6.32 se observă două celule elementare NaCl suprapuse. Lipsește tot al patrulea șir. Rețeaua NaCl conține ioni la toate intersecțiile liniilor care nu au fost figurați, pentru simplitate. Alți ioni metalici se pot adăuga în poziții coordinate tetraedric. În structura care rezultă, fiecare ion O^{2-} are o coordinație tetraedrică, vecinii săi cei mai apropiați fiind trei atomi metalici ai rețelei octaedrice și unul metalic coordinat tetraedric. Celula cristalografică unitară a structurii spinel conține 32 atomi de oxigen aproximativ cubici compacți și există opt poziții echivalente tetraedrice și 16 poziții echiva-

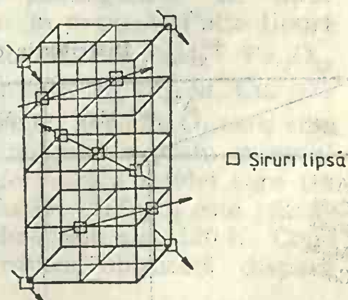


Fig. 6.32. Structura atacamitului.

lente octaedrice. Acestea nu sînt desigur numărul total de poziții tetraedrice și octaedrice care este 64 și respectiv 32. Deoarece sînt 8 atomi A și 16 atomi B de plasat în celula unitară (care conține $8AB_2O_4$), este natural să plasăm atomii A în pozițiile tetraedrice și B în cele octaedrice. Spinelii MAl_2O_4 (M=Mg, Fe, Co, Ni, Mn, Zn) au această structură. Alți spineli au alt aranjament al lui A și B. În aceștia 1/2 din locurile ocupate de atomii A sînt ocupate de atomii B, restul cărora împreună cu atomii A sînt aranjați statistic în 16 poziții octaedrice. Acești *spineli inverși* se formulează astfel: $B(AB)O_4$. Exemple de spineli inverși sînt $Fe(MgFe)O_4$ și $Zn(SnZn)O_4$.

O serie de oxizi M_3O_4 au structura spinelilor: Mn_3O_4 și Co_3O_4 au structura normală, iar Fe_3O_4 structura inversă.

Fracția de atomi B în goluri tetraedrice λ se folosește pentru a descrie fie structura normală ($\lambda=0$), fie cea inversă ($\lambda=0,5$). De exemplu $MnFe_2O_4$ are $\lambda=0,1$. Calculele indică faptul că spinelii 4 : 2 vor avea structură inversă, ceea ce s-a confirmat. Pe de altă parte calcule similare pentru spinelii 2 : 3 sugerează structură normală în absența efectelor cîmpului cristalin.

Dacă există diferență mare între puterea de difracție de raze X a atomilor A și B se poate distinge între spinelii normali și inverși.

Cînd distincția între cationi este dificil de făcut cu raze X, ca de exemplu în cazul $MgAl_2O_4$, se utilizează difracția cu neutroni. Prin această metodă s-a demonstrat că $MgAl_2O_4$ este un spinel normal [15].

În unele cazuri există o tranziție continuă între un spinel normal și cel invers.

Se poate pune întrebarea de ce unii spineli sînt normali și alții inverși și de ce au loc distorsiuni de la simetria cubică.

Pe baza unor calcule de energie de rețea, ținînd seama de o teorie electrostatică simplă, s-a arătat că structura inversă este mai stabilă pentru spinelii 4 : 2, pe cînd cei 2 : 3 preferă pe cea normală (tabelul 6.15). Din tabel rezultă că o serie din spinelii 2 : 3 sînt inverși.

Tabelul 6.15

Distribuția cationilor în spinelii 2 : 3 (valori λ)

B^{3+} \ A^{2+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
Al^{3+}	0	0	0	0	0,38	0	0
Cr^{3+}	0	0	0	0	0	0	0
Fe^{3+}	0,45	0,1	0,5	0,5	0,5	0,5	0
Mn^{3+}	—	—	—	—	—	—	0
Co^{3+}	—	—	—	0	—	—	0

Pe baza teoriei cîmpului cristalin se poate aproxima valoarea Δ pentru spineli, cu care se calculează energiile de stabilizare pentru coordinația octaedrică, E_o și tetraedrică, E_t. Diferența dintre aceste două valori dă o indicație pentru preferința unui ion pentru coordinația octaedrică (tabelul 6.16).

Tabelul 6.16

Excesul de stabilizare octaedrică [kJ·mol⁻¹]

Ioni	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Ti^{3+}	V^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{3+}	Fe^{3+}
Exces	0	17	31	86	64	29	54	168	95	0

Acest procedeu s-a folosit cu succes pentru a explica faptul că spinelii 2 : 3, în special cel ce conține Fe^{3+}, care are $E_o—E_t \sim 0$ și deci este capabil să fie încorporat în goluri tetraedrice, dă naștere unui spinel invers. Deși mulți spineli au simetrie cubică, un mic număr au simetrie tetragonală. Aceste distorsiuni se datoresc ionilor d^4 și d^9 cu o vecinătate octaedrică și ionilor d^3, d^4, d^8 și d^9 cu vecinătate tetraedrică. Astfel $Mn^{3+}(d^4)$ în $Mn^{2+}(Mn^{3+})_2O_4$ este într-o vecinătate octaedrică distorsată, de unde rezultă că Mn_3O_4 are o structură de spinel normal distorsat tetragonal.

Deoarece Cr^{3+} și Mn^{3+} ocupă pozițiile octaedrice, cele mai multe ferite sînt spineli inverși. Ionul Fe^{3+} nu are energie de stabilizare pentru goluri octaedrice. Feritele normale sau aproximativ normale sînt cele de Zn^{2+} și Mn^{2+}, ioni care nu au energie de stabilizare pentru aranjament octaedric.

Feritele sînt corpuri ferimagnetice care nu conduc electricitatea. Ele se utilizează în înalta frecvență, unde curenții Foucault interzic utilizarea metalelor magnetice. Totuși magnetita este conductoare.

Există ferite care prezintă structură de tipul: $M^{2+}B_2^{3+}O_4$ (M^{2+}=Zn, Cd, Mn; B^{3+}=Fe, Cr, Al, Mn).

Feritele cu structura perovskitică sînt de tipul $M^{3+}B^{3+}O_3$ (B^{3+}=Fe, Cr, Mn, Al; M^{3+}=La, Pr, Nd, Gd, Y) sau de tipul $M^{2+}B^{4+}O_3$ (B^{4+}=Ti, Mn; M^{2+}=Ca, Sr, Ba, Cd, Pb).

Feritele cu structură granitică sînt de tipul $M_3^{3+}Fe_5^{3+}O_{12}$ sau $3M_2^{3+}O_3\cdot5Fe_2O_3$; M^{3+}=Y, La. Există ferite „hexagonale" de tipul $MFe_{12}O_{19}$ sau MFe_2O_4; M=Sr, Ba, Pb. Se cunosc în prezent și alte tipuri de ferite ca: $BaM_2^{2+}Fe_{16}O_{27}$ cu M^{2+}=Mn, Fe, Co, Ni, Zn; $BaM_2^{2+}Fe_{12}O_{22}$ cu M^{2+}=Mg, Zn, Co, Ni, Cu; $Ba_3M_3^{2+}Fe_{24}O_{41}$ cu M=Mg, Co, Ni, Cu.

Feritele sînt spineli inverși cu excepția $ZnFe_2O_4$ și $CdFe_2O_4$ care sînt normali și paramagnetici. Feritele devin paramagnetice peste punctul Curie. Se produce în același timp o ușoară deformare a rețelei care nu devine cubică decît deasupra punctului Curie. Astfel $CuFe_2O_4$ este pătratică sub 760°C, *magnetitul* ($FeFe_2O_4$) este romboedrică sub 120 K. Conductibilitatea sa anormal de mare la temperatura obișnuită dispare aproape complet sub această temperatură [16].

Proprietățile ferimagnetice ale feritelor depind direct de ordinea-dezordinea substituțiilor cationilor de Fe^{3+} în golurile tetraedrice și octaedrice. Astfel $LiFeO_4$ dă soluții solide în orice proporție cu magnetita. Aceasta este un spinel invers: 16 goluri octaedrice sînt ocupate de 4Li și 12Fe, cele 8 goluri octaedrice sînt ocupate de cei 8 atomi de fer care au rămas.

Repartiţia litiului în golurile octaedrice este ordonată pînă la 900°C. Peste această temperatură litiul se repartizează dezordonat în goluri octaedrice. Temperatura critică de dezordine variază cu compoziţia soluţiei solide. *Haussmanitul* (Mn_3O_4) este conductor de electricitate la peste 1 170°C, ca şi magnetita.

Oxidul mixt $CuFe_2O_4$, la temperatură înaltă, este cubic, iar la temperatura camerei cînd este răcit încet se obţine o formă tetragonală. Simetria tetragonală este datorită distorsării tetragonale a octaedrilor $Cu^{II}O_6$, pe cînd tetraedrii FeO_4 rămîn nedistorsaţi.

În cazul unor structuri de tip spinelic care conţin atomi metalici de mai multe feluri în număr suficient, ei pot ocupa golurile respective în mod organizat. Diferenţe mari în sarcinile ionice favorizează ordonarea cationilor şi, deoarece golurile în structurile defecte de asemenea tind să se ordoneze, sînt posibile superstructuri cu vacanţe ordonate.

Un compus poate fi ordonat la o temperatură sub un punct de tranziţie şi distorsionat la o temperatură mai înaltă. De exemplu sub 120 K există ordonarea ionilor Fe^{2+} şi Fe^{3+} în goluri octaedrice în Fe_3O_4 şi un aranjament statistic la temperaturi mai înalte conducînd la schimbul liber al electronilor. Sub 120 K în Fe_3O_4 există 8 ioni Fe^{3+} în goluri tetraedrice şi 16 ioni Fe^{2+} şi Fe^{3+} în cele octaedrice (superstructură).

Oxizii metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase şi plumbului formează aluminaţi şi ferite cu formule $M_2O \cdot m(Al, Fe)_2O_3$ sau $MO \cdot n(Al, Fe)_2O_3$ şi structuri strîns legate de cele ale spinelilor. Feritele simple au fost discutate anterior. Exemple mai complexe sînt $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ sau de potasiu, $K_2O \cdot 11Fe_2O_3$ sau de rubidiu, $3CaO \cdot 16Al_2O_3$ şi de stronţiu şi bariu, $SrO \cdot 6Fe_2O_3$ şi de bariu şi plumb.

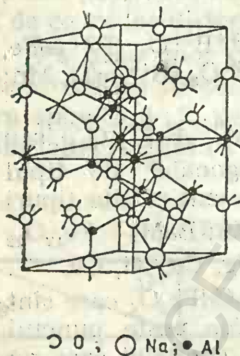


Fig. 6.33. Structura β-aluminei $NaAl_{11}O_{17}$.

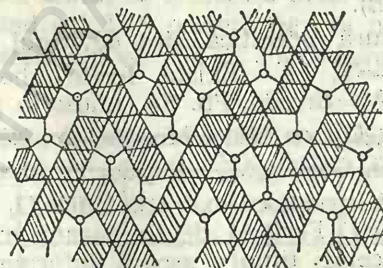


Fig. 6.34. Structura BeY_2O_4.

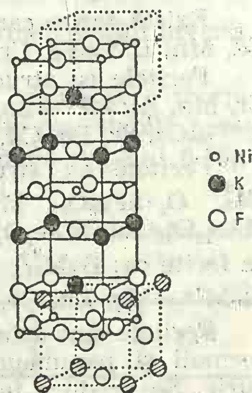


Fig. 6.35. Structura K_2NiF_4.

Structura $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ este direct corelată cu cea a spinelului. Peste 50 din 58 atomi din unitatea celulară sînt aranjaţi exact în acelaşi fel ca şi în structura spinelului. Ionii mari, sodiu sau potasiu, sînt situaţi între porţiuni ale structurii spinelice şi prezenţa lor este esenţială pentru stabilitatea structurii (fig. 6.33).

Pentru ionii voluminoşi A structura rutilului nu este stabilă. În acest caz apar structuri construite din lanţuri de „rutil dublu" care formează

structuri tridimensionale și care înglobează ionii voluminoși A în poziții 8-coordinate.

În structurile $CaFe_2O_4$ și $CaTi_2O_4$ cationul mai voluminos Ca^{2+} se plasează între lanțuri duble octaedrice care conțin ionii mai mici Fe^{3+} sau Ti^{3+}. O structură foarte interesantă este adoptată de BeY_2O_4, în care ionul cel mai mic Be^{2+} se plasează într-o poziție tricoordinată coplanară între lanțuri cuadruple. Lanțurile sînt în contact nu numai în cele două puncte terminale, ci și în mijlocul celor două laturi (fig. 6.34).

Structura unui număr de oxizi complecși X_2YO_4 este legată de cea a perowskitului. O bucată a structurii perowskitului a unității celulare mari se vede în fig. 6.35. Dacă astfel de bucăți sînt deplasate una față de alta ca în figură, se formează o structură tetragonală cu $c=3a$, a fiind lungimea laturii celulei perowskitului. Atomii Y au aceeași vecinătate ca în perowskit, adică octaedrică, iar X are coordinația neuzuală 9 în loc de cea originală 12. Această structură a fost la început atribuită K_2NiF_4, unde Ni poate fi Mg, Zn, Co sau în cazul Sr_2MO_4, M poate fi Ti, Sn, Mn, Mo, Ru, Ir, Rh.

6.3.4.1. Structura pyrochlorului

Structura pyroclorului, $CaNaNb_2O_6X$ ($X=F^-$, OH^- sau H_2O), poate fi imaginată ca fiind formată din octaedri B_2O_6 (BO_3) fără atomul A (fig. 6.36) și fără al șaptelea atom de oxigen. În acest ultim caz modelul servește la descrierea oxizilor ABO_3 (structură de pyrochlor defectă). Există două tipuri: $M_2^{II}M_2^{V}O_7$ ($Cd_2Nb_2O_7$, $Cd_2Re_2O_7$, $Ca_2Ta_2O_7$, $Hg_2Nb_2O_7$) și $M_2^{III}M_2^{IV}O_7$ dintre care se cunosc: $M_2Ti_2O_7$ (M=Sc, Y, La) și toate lantanidele cu excepția Pm) și $M_2Pt_2O_7$ (M=Sc, Y, In, Tl, preparate sub presiune înaltă de O_2).

Grupul de coordinație a lui A în $A_2B_2X_7$ constă din 6 atomi X ai motivului B_2X_6 și doi atomi X adiționali. În structurile unor astfel de oxizi, 8 atomi de oxigen sînt aproximativ echidistanți de A, formînd un grup de coordinație aproximativ cubic însă, în alte cazuri există diferențe apreciabile între distanțele a 6 oxigeni și 2O la atomul A. Este deci justificabil să se descrie structura ca un motiv A_2O care întrepătrunde motivul B_2O_6 octaedric.

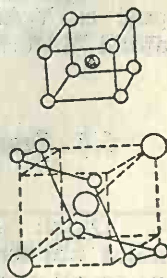


Fig. 6.36. Coordinația lui A în structura pyrochlorului.

Această rețea cubică conține opt $A_2B_2X_6X'$ în unitatea celulară și există numai un parametru variabil, parametrul x al celor 48 atomi în poziția $\left(x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}\right)$. Dacă $x=0{,}375$ coordinația lui A este cubică și a lui B este un octaedru foarte deformat (aplatizat în lungul axei ternare). Aceasta este o superstructură defectă a fluorinei, $A_2B_2X_7\square$ ($\square$ vacanță). Dacă $x=0{,}3125$ coordinația lui A este un cub foarte alungit (adică hexagon pliat +2) și coordinația lui B este un octaedru regulat. Aceasta descrie un model cu octaedri regulați, (fiecare împerechindu-și vîrfuri cu altele șase) bazat pe rețea diamant, avînd goluri largi în care sînt atomii X' și 2A, aceștia formînd o rețea cuprit, A_2X', care întrepătrunde modelul

octaedric. Din cauza rigidității rețelei B_2X_6 această structură poate tolera absența unor anumiți atomi ca în oxizii complecși.

Grupa de coordinație a atomilor A pentru cazul cînd $x=0,375$ și $x=0,3125$ se vede în figura 6.36. De fapt nu se cunoaște o structură cu $x=0,375$, maximum observat este 0,355 dar x este mai mic decît 0,3125 în unele cazuri ($Cd_2Nb_2O_7$ $x=0,305$) cînd octaedrii BX_6 sînt alungiți.

Compusul $Hg_2Nb_2O_7$ se descrie în relație cu structura diamantului; Hg formează două legături coliniare cu oxigenul într-un model tridimensional de același fel ca două rețele echivalente Cu_2O. Ceilalți 6 atomi de O sînt la o distanță mai mare.

6.3.4.2. Structura granaților

Granații sînt minerale ortosilicatice de tipul $M_3^{II}\ M_2^{III}\ (SiO_4)_3$ în care $M^{II}=Ca$, Mg, Fe și $M^{III}=Al$, Cr, Fe. Deoarece sarcina negativă totală de —24 se poate realiza în multe feluri, structura granaților se poate folosi pentru a descrie structura multor oxizi. Granații sînt importanți pentru proprietățile lor optice.

Rețeaua tridimensională a granaților este constituită din octaedri $M^{II}O_6$ și tetraedri $M^{III}O_4$, în care fiecare octaedru este legat de alții șase prin tetraedrii din vîrfuri. Fiecare tetraedru își împerechează vîrfurile cu patru octaedrii, astfel încît compoziția modelului este $o_2t_3=$ $=(M^{II}O_3)_2(M^{III}O_2)_3=M_2^{II}\ M_3^{III}\ O_{12}$.

Ionii mai voluminoși M^I ocupă poziții 8 coordinate (dodecaedrice) în interstițiile rețelei, dînd compoziția finală $M_3^I\ M_2^{II}\ M_3^{III}\ O_{12}$ sau $M_3^I\ M_2^{II}\ (M^{III}O_4)_3$ dacă vrem să scoatem în evidență grupele tetraedrice ca în ortosilicați. Dacă M^{II} și M^{III} reprezintă același element se obțin compuși ca $Y_3Al_5O_{12}$. Dacă jumătate din pozițiile lui M^{II} sînt ocupate de atomi M^I formula devine de exemplu $Y_4Al_4O_{12}$ sau $YAlO_3$.

6.4. Bronzuri

Oxizii cu culoare intensă (neagră), luciu metalic, conductivitate metalică sau semiconductivitate, domeniu de compoziție, rezistență la atacul cu agenți neoxidanți se numesc *bronzuri*.

Oxizii de V, Nb, Mo și W formează cu cationii monovalenți, mai ales ai metalelor alcaline, iar în cazul V și Nb chiar și cu compuși divalenți, compuși oxidici numiți *bronzuri*.

Bronzurile de wolfram și molibden au formula A_xWO_3 cu A=Li, Na, K, Rb. Aceste bronzuri au structură perowskitică, pătratică și hexagonală.

Bronzurile de vanadiu au formula $A_xV_m^{4+}\ V_n^{5+}\ O_y$ cu A=Li, Na, K, Cu(I), Ag; $X=0,17—1,33$; $m=0,01—1,33$; $n=1,99—0,67$.

Bronzurile de niobiu sînt de tipurile: A_xNbO_3 cu A=Ba, Sr și $0,70 < x < 0,95$, $A^{2+}Nb_2O_6$ cu $A^{2+}=Ca$, Sr, Ba, Pb și $A^+A_2^{2+}\ Nb_5O_{15}$ cu $A^+=Li$, K și $A^{2+}=Sr$, Ba, Pb.

Se cunosc bronzuri de titan, mangan, paladiu, platin etc.

Cea mai simplă reprezentare a bronzurilor de wolfram este $M^{I}_{x}W^{V}W^{VI}_{1-x}O_3$.

Bronzul Na_xWO_3 de exemplu are culori care variază de la galben auriu ($x \sim 0,9$), prin roșu ($x \sim 0,6$) la violet închis ($x \sim 0,3$) [18]. Cele mai multe, dar nu toate, constau dintr-o structură gazdă de compoziție MO_2 sau MO_3, în care M este un metal (de tranziție) capabil să aibă valențe mai mici decît 4 sau 6 respectiv. Dacă o proporție de M(VI) atomi din MO_3 sînt convertiți în M(V), cationii ceruți (necesari) (alcalini, alcalino-pămîntoși, La^{3+} etc.) sînt încorporați în structură pentru a menține neutralitatea electrică. Electronii eliberați în proces nu sînt capturați de ionii metalici individuali ai structurii gazdă, ci sînt distribuiți peste toată structura explicînd proprietățile metalice și semi-metalice.

Conductivitatea metalică a bronzurilor nu este datorită direct, cum rezultă din geometria structurii, suprapunerii orbitalelor metalice, ci interacțiilor prin atomii de oxigen.

Compoziția $Na_{0,72}WO_3$ corespunde la un punct de tranziție cu conductibilitatea electrică maximă, fapt contrazis de unii autori. S-a arătat că rezistivitatea este independentă de natura elementului înserat și depinde numai de subrețeaua WO_3 care este un conductor metalic, ca și bronzurile respective.

Stabilitatea bronzurilor de wolfram M_xWO_3 se observă din tabelul 6.17. Structura lor constă dintr-o rețea WO_3 formată din octaedri MO_6

Tabelul 6.17

Stabilitatea bronzurilor de wolfram

$\frac{x}{100}$	Li	Na	K	Rb	Cs
		cubic	cubic		
0,5	cubic	tetragonal I	tetragonal		
	tetragonal II	tetragonal II	hexagonal	hexagonal	hexagonal
0,00					

legați prin toate vîrfurile. Tipul cel mai simplu de structură este cel al ReO_3. Prin adaos de atomi de metale alcaline în centrul unității celulare se obține o structură tip perowskit cubică. Compușii tetragonali de Li și Na reprezintă o structură perovskit distorsionată. În bronzul tetragonal I de Na și cel tetragonal de potasiu, ionul alcalin voluminos se găsește în tunele legate de cicluri de cinci și șase octaedri WO_6 în loc de patru.

În figura 6.37 se observă proiecții ale bronzurilor cubice *a*), tetragonale *b*) și hexagonale *c*), de wolfram. Cercurile mici goale sau pline reprezintă atomi de wolfram.

De notat că atomii metalelor alcaline, cercuri mari hașurate, nu sînt la nivelul atomilor de wolfram ci deasupra sau dedesubt cu $c/2$. Trebuie spus că limita superioară a lui x în M_xWO_3 este determinată de factori puri geometrici. Raportul între numărul de goluri pentru atomi ai metalelor alcaline și numărul de atomi de W scade de la 1 în *a* la 0,6 în *b* și 0,33 în *c*.

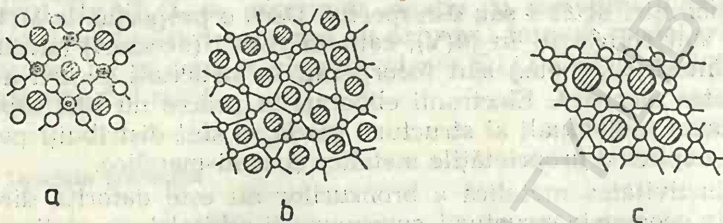


Fig. 6.37. Structura bronzurilor de wolfram: *a* — cubice (W, O, M^I); *b* — tetragonale (W, M^I); *c* — hexagonale (W, M^I).

Măsurători de susceptibilități magnetice [19] pentru bronzul Na_xWO_3 în domeniul $0{,}49 < x < 0{,}89$ confirmă caracterul metalic al acestor bronzuri.

Interpretarea proprietăților fizice ale bronzurilor necesită măsurători coordonate între ele și efectuate pe același specimen.

S T P S

o O la înălțimea 0

M la înălțimea 0

O la înălțimea $\pm\frac{1}{2}$

Fig. 6.38. Structura bronzurilor tetragonale.

Structura bronzurilor tetragonale s-a găsit în trei tipuri de compuși:

1) bronzuri intens colorate nestoechiometrice;

2) bronzuri feroelectrice, incolore de tipul $M^{II}Nb_2O_6$ și $M^{II}Ta_2O_6$;

3) bronzuri stoechiometrice de tip $mNb_2O_5 \cdot nWO_3$ în care atomii metalici adiționali de oxigen ocupă unele din tunelele pentagonale din structură.

În structura bronzurilor tetragonale există tunele de trei feluri (fig. 6.38). În bronzurile din clasa (1) numai două (*S* și *P*) sînt ocupate. Vecinătatea unui atom în tunele depinde de înălțimea sa relativă la atomii din rețea. În compușii din clasele (1) și (3) atomul din tunel este la înălțimea 1/2 cînd grupele de coordinație ale unor astfel de atomi sînt:

— *T:* prismă trigonală tripiramidată (coordinație 9) indicate pentru ioni foarte mici (Li^+);

— *S:* cuboctaedru distorsat (coordinație 12);

— *P:* în tunele pentagonale regulate grupul de coordinație poate fi o prismă pentagonală cu atomi aparținînd la fiecare față verticală (rectangulară). De fapt tunelele pentagonale au o secțiune încrucișată alungită și grupul de coordinație este mai apropiat de o prismă trigonală tripiramidală (coordinație 9). (*F* este un gol octaedric distorsat în rețeaua MO_3).

În cazul compușilor din grupa (2) se observă în tabelul 6.18 ocuparea locurilor. Dacă toți atomii sînt ai aceluiași element formula se simplifică și devine de exemplu $PbNb_2O_6$.

Tabelul 6.18

Bronzuri tetragonale feroelectrice

Conținut	4T	2S+4P	10F	30O
	Li_4	K_6	Nb_{10}	O_{30}
		Ba_6	Ti_2Nb_8	O_{30}
		$(Ba, Sr)_6$	Nb_{10}	O_{30}
		Pb_5	Nb_{10}	O_{30}

Compușii din clasa (3) sînt superstructuri ale bronzurilor tetragonale și structuri bazate pe alte rețele MO_3 de același tip general (cu tunele *T*, *S* și *P*).

Există o serie de oxizi complecși bazați pe structuri formate din tetraedri și octaedri. Compoziția lor depinde de numărul de grupe tetraedrice și octaedrice și de felul în care vîrfurile se împerechează. În cazul simplu, cînd fiecare tetraedru își împerechează toate vîrfurile sale cu octaedrii și fiecare octaedru își împerechează patru vîrfuri cu tetraedrii și două cu alți octaedri rezultă compoziția ABO_5.

În $NbOPO_4$ (isostructural cu $MoOPO_4$, $VOMoO_4$ și cel tetragonal $VOSO_4$) fiecare tetraedru BO_4 leagă patru astfel de lanțuri, ca în figura 6.39 (*a*), formînd o structură care este aproximativ un ansamblu cubic compact al atomilor de oxigen în care Nb ocupă 1/5 din golurile octaedrice și atomii de P ocupă 1/10 din golurile tetraedrice (*b*). În a doua

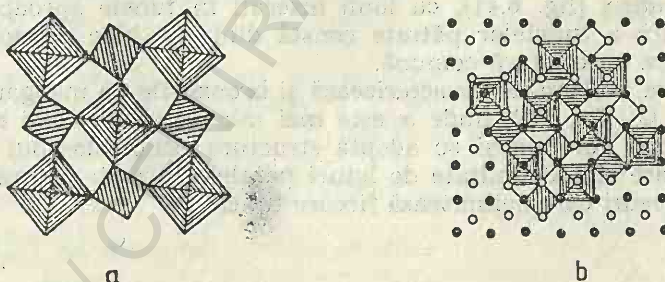


Fig. 6.39. Proiecții ale structurii $VOMoO_4$:
a — lanțuri; *b* — goluri tetraedrice și octaedrice.

formă a $VOSO_4$ de asemenea fiecare grupă tetraedrică SO_4 își împerechează vîrfurile cu patru grupe octaedrice VO_6, însă două dintre acestea aparțin la același lanț, astfel încît grupul tetraedric se leagă de trei lanțuri de tip ReO_3 care se compară cu patru în $NbOPO_4$. Pe cînd tetraedrii sînt simetrici în acești compuși, octaedrii sînt departe de a fi regulați, după cum rezultă din distanțele interatomice.

Într-o serie de oxocompuși constituiți din tetraedri PO_4 și octaedri $(Mo, W)O_6$ se împerechează numai vîrfuri, formîndu-se un lanț care constă din grupe PO_4 și MoO_6 alternante. În unele cazuri PO_4 își împerechează vîrfurile complet cu MoO_6, pe cînd în altele, grupele PO_4, se grupează cîte două sau în lanțuri infinite. Legarea în continuare a acestor unități prin MoO_6 formează lanțuri infinite, pături sau rețele tridimensionale.

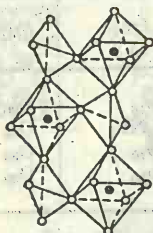


Fig. 6.40. Lanț dublu în $MoPO_4(OH)_3$.

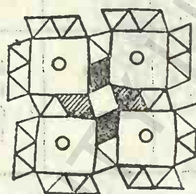


Fig. 6.41. Structura hollanditei.

Unitatea structurală a $MoPO_4(OH)_3$ este un lanț dublu ca în figura 6.40. Atomii H nu sînt arătați, dar se presupun atașați la cei trei atomi de oxigen ai fiecărei grupe MoO_6 și implicați în legături de hidrogen între lanțuri. În P_2MoO_8 lanțuri de teraedri PO_4 își împerechează doi atomi de oxigen și se leagă în continuare cu octaedri MoO_6 spre a forma o pătură dublă. În $Na(PWO_6)$ se formează o structură tridimensională în care fiecare PO_4 își împerechează toate vîrfurile cu grupele MoO_6 și fiecare octaedru își împerechează patru vîrfuri cu grupele PO_4 tetraedrice.

Primul bronz cunoscut, al titanului, a fost de tipul Na_xTiO_2. Structura sa a fost determinată de R e i d și S i e n k o [20]. Rețeaua monoclinică constă din blocuri de patru octaedri aranjați în zig-zag. Structura este cea a *hollanditei* (fig. 6.41), cu ionii înserați în tunele aproape pătrate. Fiecare latură a tunelelor pătrate constă dintr-un bloc de doi octaedri distanțați care au o latură comună.

Structura hollanditei caracterizează și bronzurile de mangan M_xMnO_2 (M=K, Rb, Cs, Ba, Pb), unde x este mai mic de 0,125. Cînd este vorba de cationi mai voluminoși se adoptă structura psilomelanului cu goluri mai mari, care sînt delimitate de laturi paralele formate de trei octaedri și de doi octaedri care delimitează fiecare tunel.

Bibliografie

1. WICKOFF R. W. G.; *Crystal Structures*, 2 nd edn., Interscience Wiley New York Vols 1, 2 (1963)
2. WELLS A. F.; *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press 4 nd ed., Oxford (1975)
3. EHRLICH P.; *Z. Elektroch.*, 45, 362 (1939)

4. BRILL R., HERMANN C., PETERS C.; *Z. anorg. allg. Chem.*, 251, 151 (1948)
5. FOSTER P. K., WELCH A. J. E.; *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1626 (1956)
6. ZENER C.; *Phys. Rev.*, **81**, 440 (1951); 82, 403 (1951)
7. BÉNARD J.; *Bull. Soc. Chim.*, 109, D-1949
8. WILLIS B. T. M., ROKSBY H. P.; *Proc. Phys. Soc.*, 65, B-950 (1952)
9. WARER J., McCLANAHAN E. D.; *J. Chem. Phys.*, 20, 199 (1952)
10. GALY J., CASALOT A., DARRIET J., HAGENMÜLLER P.; *Bull. Soc., Chim. Fr.*, **1**, 227 (1967)
11. BAILAR J. C. Jr. ed., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford (1973)
12. COLLONGUES R., CHAUDRON G.; *C.R.*, **231**, 143 (1950)
13. HULM J. K., MATTHIAS B. I., LONG E. A.; *Phys. Rev.*, 79, 885 (1950)
14. PASCAL P.; *Nouveau traité de chimie minérale T. XIII*, Masson et Cie (1960)
15. BACON G. E.; *Acta Cryst.*, 5, 684 (1952)
16. VERWEY E. J. W., HEILMANN H.; *J. Chim. Phys.*, **15**, 174 (1947)
17. WARD R.; *Prog. Inorg. Chem.*, **1**, 465 (1959)
18. HÄGG G.; *Z. Phys. Chem.*, 29, B-192 (1935)
19. GREINER J. D., SHANKS H. R., WALLACE D. C.; *J. Chem. Phys.*, **34**, 772 (1962)
20. REID A. F., SIENKO M. J.; *Inorg. Chem.*, 6, 321 (1967)

7 Structura sulfurilor

7.1. Caracterizare generală

Asemănările dintre oxizi și sulfuri sînt rezervate compușilor ionici din grupele I, II și III A și unui număr mic din subgrupele II, III, IV și V B (ZnO și ZnS, HgO și HgS). În subgrupele B oxizii aceluiași element de același tip topologic cu sulfurile, de obicei, nu sînt izostructurali. Astfel, sulfura de siliciu (SiS_2) și SiO_2, trioxidul de diantimoniu (Sb_2O_3) și stibina (Sb_2S_3) nu au aceeași structură.

Deoarece legătura M—S este mai covalentă decît cea M—O, are loc o asemănare între oxizi și fluoruri, pe cînd sulfurile cristalizează cu structuri asemănătoare clorurilor, bromurilor și iodurilor de același tip.

Structurile în pături sînt rare în cazul oxizilor și comune pentru sulfuri. O comparație a dioxizilor cu disulfurile grupei a IV-a A se poate face avînd în vedere structurile disulfurilor. Astfel, CS_2 formează molecule finite, SiS_2 lanțuri infinite, TiS_2, ZrS_2 și HfS_2 cristalizează în rețeaua în pături a CdI_2, pe cînd GeS_2 este tridimensională cu grupe GeS_4, împerechindu-și toate vîrfurile, SnS_2 în rețea de tip CdI_2, iar PbS_2 este stabilă numai sub presiune.

Structurile sulfurilor metalice se pot observa în tabelul 7.1. Multe sulfuri ale metalelor de tranziție nu au corespondent printre oxizi, ca de exemplu pirita, marcasita și arsenura de nichel. Multe sulfuri ale metalelor de tranziție se aseamănă cu aliajele, nu manifestă valențe chimice normale (Co_4S_8, Pd_4S, TiS_3), au compoziție variabilă, luciu metalic, refractaritate și conductivitate.

Galena (PbS) este un semiconductor. Compozițiile Co_9S_8, CoS, Co_3S_4 și CoS_2 pot fi comparate cu ale compușilor intermetalici.

Fără să aibă strălucire metalică, sulfurile prezintă culori care reflectă un caracter covalent pronunțat. Astfel blenda este galbenă pal, sulfura de cadmiu este galbenă intens, sulfura de mercur vermillon, iar sulfura de cupru este albastră metalică.

În multe sulfuri există legături metal-metal (Ta_2S, Pd_4S, Ta_4S). Acestea trebuie privite ca veritabili compuși intermetalici și nu ca sulfuri normale. Nu există analogi pentru Fe_2O_3 sau Pb_2O_3 și nici pentru FeS_2. Există compuși de același tip în cazurile CuO și CuS, Cu_2O și Cu_2S, NiO și NiS, PbO și PbS.

Tabelul 7.1

Structurile sulfurilor metalice

Tip	Nr. de coordinaţie M : S	Numele structurii	Exemple
Tridimensional	4 : 8	Antifluorină	M_2S (M=Li, Na, K, Rb)
	6 : 6	Clorură de sodiu	MS (M=Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Ho, Th, U, Pu)
	6 : 6	Arsenura de Ni	MS (M=Fe, Co, Ni, V, Ti)
	6 : 6	Pirită sau marcasită	MS_2 (M=Fe, Co, Ni, Mn, Os, Ru)
	4 : 4	Blendă	MS (M=Be, Zn, Cd, Hg)
		Würtzit	ZnS, CdS, MnS
	4 : 4	Coopcrită	PtS
Straturi	6 : 3	CdI_2	MS_2 (M=Ti, Zr, Sn, Pt, Ta, Hf)
		$CdCl_2$	TaS_2
	6 : 3	MoS_2	MoS_2, WS_2
Lanţuri			Sb_2S_3, Bi_2S_3, HgS

Se cunoaşte o mare varietate de sulfuri cu compoziţie între MS şi MS_2. Proprietăţile electrice şi magnetice ale acestora au fost mult studiate. Se cunosc următoarele clase [1]: 1) semiconductori cu magnetism ionic sau diamagnetism; 2) conductori metalici cu magnetism ionic (de tipuri *n* şi *p*) şi 3) conductori metalici cu paramagnetism sau diamagnetism independent de temperatură.

7.1.1. Sulfuri de tip M_2S

Sulfurile metalelor alcaline au structura antifluorinei. În structura Li_2S de tip antifluorină [2], atomii de sulf formează o reţea cubică cu feţe centrate. Atomii metalici ocupă toate golurile tetraedrice (fig. 7.1). Cu excepţia Li_2S raportul razelor pentru Na_2S, K_2S, şi Rb_2S nu implică numărul de coordinaţie patru.

Structura Tl_2S este cea a anti-CdI_2. Sulfura Ag_2S este polimorfă:

$$\text{monoclinică } (\beta) \xrightarrow{176°C} \text{cubică centrată } (\alpha) \xrightarrow{586°C} \text{cubică cu feţe centrate } (\gamma)$$

Există o formă tetragonală (δ-Ag_2S) stabilă la presiuni ridicate. Sulfura de argint(I) este un compus nestoechiometric. La 200°C se poate prepara o sulfură de argint stoechiometrică în echilibru cu sulful. Este un semiconductor mixt. Atît în faza α cît şi în cea β prezintă mobilitate nu numai electronii, ci şi ionii de argint. În modificaţia α peste 177°C predomină conductibilitatea electronică care depinde puţin de temperatură. În modificaţia β predomină conductibilitatea ionică, ceea ce explică variaţia conductibilităţii cu temperatura. Conductibilitatea ambelor faze scade cu creşterea conţinutului de S.

Proprietățile sulfurilor Ti_2S, Zr_2S și Hf_2S, ca și faptul că Ti_2S și Zr_2S sînt izostructurale cu TaP arată că aceștia nu sînt compuși cu valențe normale, ci sînt în esență faze metalice. Compusul Hf_2S este diamagnetic, conductor metalic. Calculul ordinului de legătură demonstrează valența patru a Hf, ceea ce sugerează că toți electronii $5d^2s^2$ se folosesc în legături Hf—S și Hf—Hf.

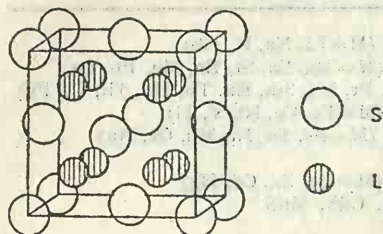


Fig. 7.1. Structura Li_2S.

7.1.2. Sulfuri de tip MS

Compușii metalelor alcalino-pămîntoase sînt ionici cu rețea de tip NaCl. Aceeași structură este adoptată de MnS, PbS și de monosulfurile elementelor 4*f* și 5*f*. Formează monosulfuri elementele Cu, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Ge, Sn și Pb.

O serie de monosulfuri MS (M=Zn, Be, Mn roșie, Cd, Hg neagră) cristalizează în rețeaua *blendei* ZnS [3]. Atomii de sulf formează un cub cu fețe centrate dar numai jumătate din golurile tetraedrice sînt ocupate (fig. 7.2). Aceste sulfuri sînt colorate. Sulfura de cadmiu și de zinc sînt semiconductori.

Structura *würtzitului* [4] constă dintr-o rețea hexagonal compactă, atomii metalici ocupînd jumătate din golurile tetraedrice (fig. 7.3).

Blenda se transformă monotrop în würtzit, la 1 027°C. Ambele forme sînt constituite din tetraedri și diferă prin modul de aranjare al acestora. În acești compuși, legăturile sînt covalente (sp^3). În prezența unor activatori (Cu, Mn, Ag) sulfura de zinc devine fluorescentă sau fosforescentă (dopare).

Sulfurile manganului sînt strîns corelate cu cele de zinc și cadmiu, datorită simetriei sferice a ionului Mn^{2+} cu cinci electroni impari $3d^5$.

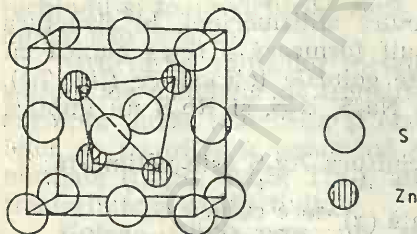


Fig. 7.2. Structura blendei.

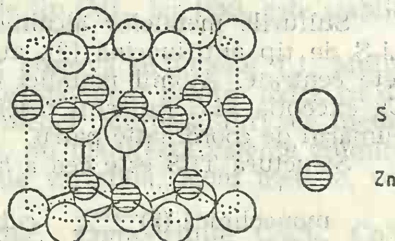


Fig. 7.3. Structura würtzitului.

Sulfurile MnS și MnS_2 sînt semiconductori și la temperatură joasă antiferomagnetici.

Sulfura de plumb (PbS) este un semiconductor de tip *p* cînd posedă un exces de sulf și semiconductor de tip *n* cînd posedă un exces de plumb. A fost un detector radio în aparatele vechi.

Structura cea mai frecventă este cea a arsenurii de nichel (NiAs) (fig. 7.4) sau în general MX, unde M este un metal de tranziție și X=Sn,

As, Bi, Sb, S, Se și Te. Structura conține atomi X hexagonal compacți cu M în toate golurile octaedrice. În consecință X are șase vecini M în vîrfurile unei prisme trigonale. Coordinația atomilor de Ni constă din șase atomi de arsen aranjați octaedric, însă fiindcă octaedrii $NiAs_6$ sînt aran-

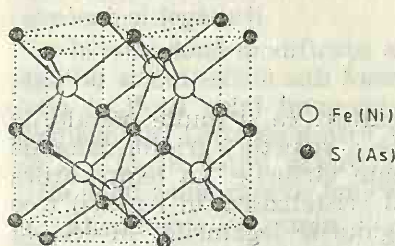


Fig. 7.4. Structura NiAs.

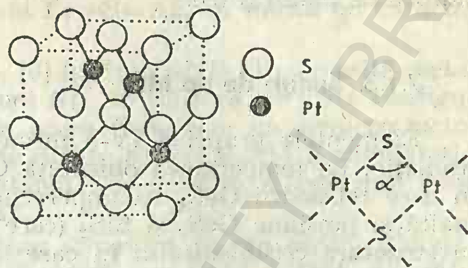


Fig. 7.5. Structura PtS.

jați în coloane în care fiecare octaedru își împerechează două fețe opuse cu octaedrii adiacenți, mai există doi atomi de Ni suficient de apropiați (2,52 Å) de Ni central spre a fi considerați legați de acesta. În fazele mai metalice, cei opt vecini sînt echidistanți. Se poate observa că legăturile metal-metal sînt esențiale pentru stabilitatea acestui compus. Compușii respectivi se asemănă prin proprietăți cu fazele intermetalice, opacitate, luciu metalic, conductivitate. Caracteristică este variabilitatea compoziției lor. Astfel, se cunosc următoarele faze: Ni_5As_2, $Ni_{11}As_8$, NiAs și $NiAs_2$ cu diferite domenii de omogenitate. Faza $NiAs_2$ este un semiconductor. Structura NiAs, ideală, este stabilă numai la temperaturi înalte. Formează monosulfuri cu structuri de tip AsNi elementele: V, Fe, Co, Ni, Nb, Ti.

Sulfurile ferului includ Fe_3S_4 (structură spinelică), Fe_7S_8 *(pyrrhotit)*, FeS *(troilit)* și FeS_2 *(pirită și marcasită)*. „Sulfurile feroase" rar au raportul F : S=1. Compoziția „FeS" variază de la 50—46,6% Fe și măsurătorile de densitate arată deviații de la compoziția FeS. Această deviație este datorită deficienței Fe, adică sulfura trebuie formulată $Fe_{1-x}S$. La temperatură de peste 138°C FeS are structura NiAs [5]. La temperaturi mai joase celula devine hexagonală.

Forma de temperatură joasă a Fe_7S_8 are o optime din pozițiile metalului neocupate și vacanțele sînt distribuite ordonat în păturile alternante ale metalului. Există două forme, monoclinică și hexagonală, ale Fe_7S_8 care sînt superstructuri ale rețelei NiAs defecte. Peste temperatura de 340°C, Fe_7S_8 posedă vacanțe statistice în toate pozițiile metalului.

Paladiul și platina formează patru legături coplanare în monosulfurile lor. Structura PtS *(cooperit)* se observă în figura 7.5. Fiecare atom de Pt formează patru legături coplanare și fiecare atom de S formează patru legături tetraedrice. Unghiurile în această structură (izostructurală cu PtO și PdO) nu sînt exact 90° pentru Pt și 109,5° pentru S. Unghiul α este 97,5°, adică intermediar. Unghiurile Pt sînt două de 82,5° și două de 97,5°, pe cînd ale S sînt două de 97,5° și patru de 115°.

În rețeaua PtS se constituie un schelet rigid cu trei dimensiuni care lasă spații goale considerabile. Aceasta arată că structura nu poate fi ionică. Este o structură isodesmică. Legăturile în această structură sînt dirijate.

Sulfura de paladiu (PdS) este un semiconductor diamagnetic ca și sulfura de platin (PtS).

7.1.3. Sulfuri de tip MS_2

Elementele grupei a IV-a formează disulfuri ca și multe metale de tranziție. La temperatura obișnuită GeS_2 are o structură tridimensională în care tetraedrii GeS_4 își împerechează toate vîrfurile. La temperatură înaltă și presiune GeS_2 și SiS_2 (care normal cristalizează în lanțuri) trec în structura *cristobalitului* în care însă unghiurile legăturilor M—S—M sînt apropiate de cele tetraedrice, în contrast cu unghiurile 140—150° în structurile silicei. Grupele de coordinație GeS_4 și SiS_4 nu sînt tetraedri regulați ci bisfenoizi.

Lanțanul și metalele 4*f* formează sulfuri MS_x cu $x=1,7—2,0$ pentru La și elementele ușoare 4*f* și 1,7—1,8 pentru lantanoidele grele.

Disulfurile metalelor tranziționale cristalizează în rețeaua CdI_2 (Ti, Zr, Hf, Ta, Pt), a disulfurii de molibden (Nb, Mo, W, Re), a piritei (Mn, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Cu, Zn, Cd), a marcasitei (Fe) și a PdS_2 (Pd). *Pirita* și *marcasita*, numite după cele două forme ale FeS_2, conțin grupe S_2 discrete în care legătura este covalentă, distanțele S—S fiind 2,17 Å și respectiv 2,21 Å. Geometric pirita, cubică cu fețe centrate, este direct legată de structura NaCl, centrul grupelor S_2 și atomii de fer ocupînd pozițiile ionilor Na^+ și Cl^- din structura NaCl. Fiecare atom de Fe ocupă

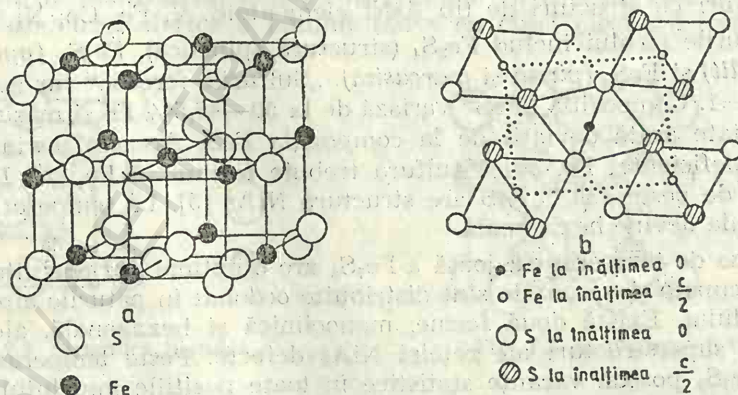


Fig. 7.6. Structura piritei (*a*) și a marcasitei (*b*).

centrul unui grup octaedric de atomii de S și coordinația sulfului este tetraedrică (S+3Fe). Numerele de coordinație sînt aceleași ca și în marcasită (ortorombică), care este derivată din structura rutilului prin rotirea lanțurilor de octaedri legați prin laturi în așa fel încît se formează legături scurte S—S (2,21 Å) între atomii de sulf ai diferitelor lanțuri (fig. 7.6).

Structura marcasitei s-a găsit și în alte combinații ($FeSe_2$, $FeTe_2$, $CoSe_2$, $CoTe_2$, β-$NiAs_2$, $NiSb_2$, $CrSb_2$, FeP_2, $FeAs_2$, $FeSb_2$, OsP_2, $OsAs_2$, RuP_2, $RuAs_2$, $RuSb_2$, $OsSb_2$).

Mai simplu, structura marcasitei constă dintr-o prismă rombică cu atomi de fer în vîrf. Grupele S_2^{2-} ocupă centrele bazelor și mijlocul laturilor verticale ale poliedrului. Distanța Fe—S=2,25 Å indică un caracter covalent al legăturii.

În cele două modificații ale FeS_2 [6] (pirită stabilă și marcasită metastabilă) sulful există sub formă de ioni S_2^{2-} în timp ce Fe^{2+} are configurația $(t_{2g})^6$ cu spini împerecheați; de aceea FeS_2 este un semiconductor diamagnetic. Distanța dintre atomii de sulf în S_2^{2-} este 2,14 Å comparativ cu 2,10 Å în sulful ortorombic. Distanța Fe—S=2,29 Å este mult mai mică decît suma razelor ionice 2,62 Å.

Disulfurile de osmiu și ruteniu au structură de tip pirită. Ele sînt diamagnetice, ceea ce indică faptul că există ioni Ru^{2+} și Os^{2+} cu configurație $(t_{2g})^6$. Au proprietăți semiconductoare. Disulfura CuS_2 cu structura piritei este un conductor metalic.

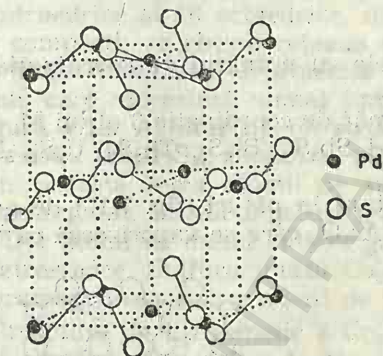


Fig. 7.7. Structura PdS_2.

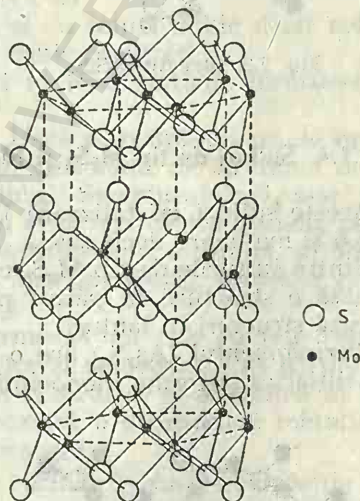


Fig. 7.8. Structura MoS_2.

În locul grupelor S_2 sau As_2 se pot găsi grupe mixte ca AsS sau SbS și există un număr de compuși corelați structural cu pirita și marcasita dar cu simetrie mai mică, datorită înlocuirii grupelor simetrice S_2 și As_2 cu grupe AsS, SbS. Astfel NiSbS are o structură de tip pirită mai puțin simetrică.

Structurile PdS_2 și $PdSe_2$ reprezintă variante ale structurii piritei, care rezultă din alungirea acesteia într-o direcție, astfel încît Pd are patru vecini mai apropiați și doi mai distanțați [atomi de S(Se)] în locul grupei octaedrice de șase vecini echidistanți. Alternativ structura poate fi descrisă ca o structură în pături, o pătură constînd din atomi de Pd formînd patru legături coplanare cu grupele $S_2(Se_2)$, cum se vede în figura 7.7. Se cunoaște și o formă de presiune înaltă a PdS_2. Se observă că grupele

S_2 ocupă mijlocul tuturor laturilor și centrul celulei, iar atomii de Pd vîrfurile și centrul tuturor fețelor.

Molibdenitul (MoS_2) prezintă clivaj datorită structurii sale stratificate. Atomii de molibden se găsesc în goluri prismatice [7]. Distanța între doi atomi de sulf dintre două pături este 3,66 Å, ceea ce reflectă forțe van der Waals slabe care se rup ușor și determină clivajul (fig. 7.8). Se poate arăta că distanțele nu satisfac suma razelor ionice, deci legăturile sînt dirijate. Este utilizată ca lubrifiant și catalizator.

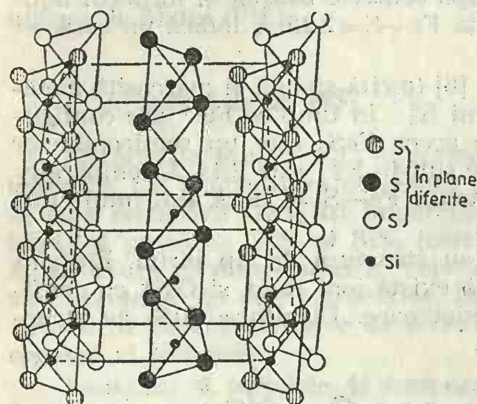


Fig. 7.9. Structura SiS_2.

Disulfura de siliciu (SiS_2) prezintă o structură [8] în lanțuri de tetraedri legați prin laturi (fig. 7.9). În interiorul tetraedrilor legătura este covalentă. Între lanțuri distanța este 3,75 Å, ceea ce reflectă forțe foarte slabe. Disulfura de siliciu are o structură fibroasă.

7.1.4. Sulfuri de tip M_2S_3 și M_3S_4

Aceste sulfuri cristalizează în rețele cu numărul de coordinație 3, 4 și/sau 6 și mai mare decît șase.

Dintre sulfurile de tip M_2S_3 cu număr de coordinație 3 al lui M, As_2S_3 formează o structură în pături pe cînd Sb_2S_3, Bi_2S_3, Th_2S_3, U_2S_3, Np_2S_3 formează structuri în lanțuri.

Auripigmentul (As_2S_3) are o structură în pături (fig. 7.10) de același tip esențial ca și forma monoclinică a As_2O_3 care se vaporizează ca molecule As_4S_6 cu aceeași configurație ca și As_4O_6. *Stibina* (Sb_2S_3) are o structură [9] mai complexă. Izostructurală cu aceasta este Sb_2Se_3.

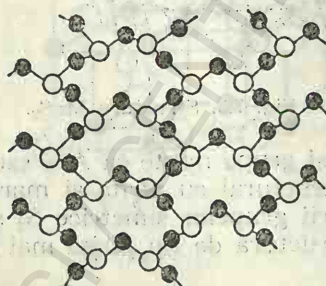


Fig. 7.10. Structura auripigmentului.

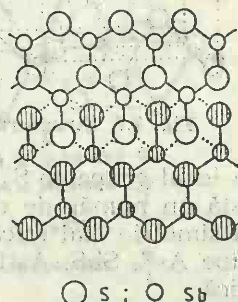


Fig. 7.11. Structura stibinei.

Structura Sb_2S_3 sub formă de lanț dublu se observă în fig. 7.11, în care toți atomii unui lanț sînt hașurați și legăturile secundare Sb—S sînt

arătate sub formă de linii întrerupte. Se observă coordinația dirijată piramidală atît a atomilor de sulf cît și a celor de antimoniu.

Structurile unui număr mare de sulfosăruri se pot compara cu ale stibinei. Cităm dintre acestea: *aikinitul* — $Cu(PbBi)S_3$, *seligmanitul* — $Cu(PbAs)S_3$, *bournonitul* — $Cu(PbSb)S_3$ etc.

Altă categorie de sulfuri de tip M_2S_3 sînt cele cu atomi compacți de sulf și număr de coordinație al lui M egal cu 4 sau 6.

Structuri hexagonal compacte formează Al_2S_3, β-Ga_2S_2 (würtzitul statistic) și α-Ga_2S_3 (würtzit cu defecte ordonate) cu număr de coordinație 4 la care se adaugă cele cu număr de coordinație al lui M egal cu 6 (Cr_2S_3 [superstructură de tip NiAs, Al_2S_3] tip corindon).

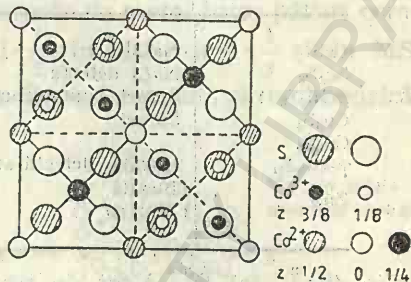


Fig. 7.12. Structura Co_3S_4.

Structuri cubic compacte formează γ-Ga_2S_3 (blendă statistică *N.C.*4) β-In_2S_3 (*N.C.*4 și 6) și Sc_2S_3 (rețea NaCl defectă *N.C.*6).

Un bloc cubic cu structura blendei și cu laturi duble decît cele ale celulei elementare conține 32 atomi de S cubic compacți.

Înlocuirea a 1/3 din atomii metalici în mod statistic furnizează rețeaua α-Ga_2S_3.

Structura Co_3S_4 este de tip spinelic. Dacă se ocupă un set de opt goluri tetraedrice și 16 octaedrice, dintr-un ansamblu de 32 atomi de sulf cubic compacți, se obține rețeaua spinelului. Structura Co_3S_4 s-ar putea să fie puțin distorsată. O proiecție a unei structuri de tip spinelic pe fața cubului, care reprezintă numai jumătatea inferioară a celulei, se observă în figura 7.12. Acestui tip de structură aparțin: Ge_3S_4, *linneitul* (Ni_3S_4), *daubréelitul* ($FeCr_2S_4$), *violaritul* ($FeNi_2S_4$).

În această rețea atomii de sulf formează un cub cu fețe centrate aproape regulat, ale cărui goluri tetraedrice și octaedrice sînt parțial ocupate. Doi atomi de metal sînt în golurile octaedrice și al treilea în golurile tetraedrice. Sulfura mixtă Co_3S_4 prezintă o comportare metalică cu un paramagnetism independent de temperatură.

Structura de tip spinelic a Co_3S_4 se extinde peste o compoziție între $Co_{3.4}S_4$ la $Co_{2.06}S_4$, pentru fazele solide preparate din topitură. Sulfura Co_2S_3 preparată prin încălzirea cobaltului cu sulf are o structură statistică de tip spinelic și este corelată cu Co_3S_4 în același fel ca și Fe_2O_3 (cubic) cu Fe_3O_4.

Structurile unor sulfuri cubic compacte de atomi de sulf sînt date în tabelul 7.2. Structura Sc_2S_3, asemănătoare cu a β-In_2S_3, se poate referi la o celulă cu 48 atomi de sulf care are dimensiunile $2a$, $\sqrt{2}a$ și $3\sqrt{2}a$, unde a este dimensiunea celulei simple a NaCl. Toți atomii de scandiu ocupă golurile octaedrice, astfel încît structura este o structură defectă de tip NaCl cu vacanțe ordonate. Fiecare sulf are patru atomi de scandiu vecini în patru din vîrfurile unui octaedru (vîrfuri în vacanțe), cu o perturbare a structurii NaCl originare foarte mică. Aceasta este structura Sc_2S_3 galbene stoechiometrice, care este un semiconductor. Există și o sulfură neagră nestoechiometrică. Trisulfura de discandiu este un conductor me-

Sulfuri cubic compacte ale atomilor de S

Compus	Structuri	Interstiţii ocupate	
		Octaedrice	Tetraedrice
CeS	NaCl	Toate	
Sc_2S_3	NaCl defectă	2/3	
β-In_2S_3	Spinel, superstructură	1/2	1/12
Co_3S_4	Spinel	1/2	1/8
Co_9S_8		1/8	1/2
γ-Ga_2S_3	Blendă, defectă statistică	—	1/3
ZnS	Blendă; Würtzit	—	1/12

talic $(Sc^{3+}_{2+x}(e)_{3x}S^{2-}_3)$ tot de tip NaCl, corelată cu o celulă simplă romboedrică.

Aşa cum am arătat, există o clasă de sesquisulfuri ale La, Y, elementelor 4*f* şi 5*f* în care numărul de coordinaţie al unora sau al tuturor atomilor metalici depăşeşte cifra şase. Astfel, pe măsură ce creşte volumul ionic, creşte numărul de coordinaţie al lui M: în Ho_2S_3 este de şase şi şapte, în α-Gd_2S_3 este şapte şi opt, iar în Ce_2S_3 este opt.

Structura Gd_2S_3 este complexă, cu număr egal de atomi metalici cu coordinaţie şapte şi opt (prismă trigonală mono şi bipiramidată) şi toţi atomii de sulf pentacoordinaţi (2/3 piramidă pătrată şi 1/3 bipiramidă trigonală).

Sesquisulfurile lantanidelor M_2S_3 sînt semiconductori [10] datorită electronilor în banda de valenţă. În monosulfuri electronul este reţinut în orbitala *d* a metalului care determină conductivitate metalică prin suprapunerea orbitalelor *d* ale cationilor. Sulfurile Sc_2S_3 şi Y_2S_3 sînt semiconductori, pe cînd ScS, Sc_5S_7, Y_5S_7 şi YS sînt conductori metalici ca şi Ln_2S, Ln_3S_4 şi Ln_5S_7.

Unele sulfuri ale metalelor pămînturilor rare nu se descompun sub punctul de topire, motiv pentru care se utilizează ca semiconductori la temperaturi ridicate.

Sulfura de ceriu (Ce_3S_4) are o structură cubică. Vacanţele din golurile metalice pot continua pînă la limita $Ce_{2,67}S_4$ (Ce_2S_3). Un număr de $10 \cdot \frac{2}{3}$ atomi metalici sînt distribuiţi statistic în 12 poziţii echivalente, în celula unitară, cu vacanţe la fiecare al nouălea loc în medie. Extragerea metalului este în acord cu scăderea densităţii. Probele studiate arată că sînt semiconductori de tip *n* [11].

7.1.5. Sulfurile cromului şi niobiului

Sistemul Cr—S s-a dovedit a fi mai complex decît s-a crezut. Astfel, între compoziţiile CrS şi Cr_2S_3 există trei faze solide definite (CrS, monoclinică $CrS_{0,97}$; trigonală $Cr_{0,88}$—$Cr_{0,87}S$; Cr_5S_6, trigonală $Cr_{0,85}S$; Cr_3S_4, monoclinică $Cr_{0,79}S$—$Cr_{0,76}S$; Cr_2S_3, trigonală $Cr_{0,69}S$ şi Cr_2S_3 romboedrică $Cr_{0,67}S$). În toate sulfurile, cromul are şase vecini de sulf la 2,42—2,46 Å, dar există şi legături Cr—Cr de lungime aproximativ

2,80 Å. Aceasta demonstrează că există legături ionice Cr—S și legături metal-metal.

Toate aceste sulfuri, cu excepția CrS, au structuri intermediare între NiAs și CdI_2. În Cr_7S_8 există vacanțe statistice în pături metalice alternante ale structurii NiAs, pe cînd celelalte au vacanțe ordonate în pături alternante metalice. Proporția locurilor ocupate de metal între pături compacte este în M_5S_6 de $1 \cdot \frac{2}{3}$, în M_3S_4 de $1 \cdot \frac{1}{2}$, în M_2S_3 de $1 \cdot \frac{1}{3}$ și în MS_2 de 1. Modelul locurilor metalice vacante în Cr_2S_3 (trigonală și romboedrică) și Cr_5S_6 se observă în figura 7.13. Sulfura Cr_3S_4 este, de asemenea, de acest tip. Altă sulfură, Cr_5S_8, s-a preparat la presiune înaltă și este de același tip.

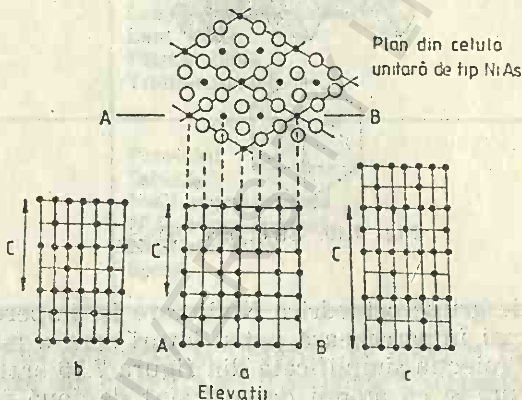


Fig. 7.13. Vacanțe ordonate în structura NiAs.

În partea superioară a figurii 7.13 se observă un plan al celulei unitare NiAs. Sînt prezentate vacanțele ordonate în Cr_5S_6 (*a*) în Cr_2S_3 trigonală (*b*) și în Cr_2S_3 romboedrică (*c*).

Structura CrS este unică și intermediară între NiAs și PtS. Vecinii cromului sînt patru atomi de sulf la 2,45 Å și doi la 2,88 Å. Aceasta poate fi comparată cu CrF_2 cu structură deformată de rutil și, de asemenea, o coordinație (4+2). Deci CrS este formal izotipică cu PtS. Relațiile între structurile NiAs, CrS și PtS se observă în figura 7.14. Liniile punctate indică unitățile celulare convenționale.

Sulfurile Cr_5S_8 și Cr_2S_3 sînt semiconductori, iar Cr_5S_6 și Cr_7S_8 sînt conductori metalici. Sulfura de tipul Cr_5S_6 prezintă proprietăți ferimagnetice în intervalul de temperatură 433—578°C.

Vanadiul, niobiul, tantalul și titanul formează cu sulful un număr apreciabil de sulfuri. Astfel, în sistemul cristalin Nb—S s-au caracterizat cel puțin nouă faze și nici una nu are un corespondent printre oxizi. Există două forme de $Nb_{1+x}S_2$, două NbS_{1-x}, două NbS_2 la care se adaugă Nb_3S_4, $Nb_{21}S_8$ și NbS_3.

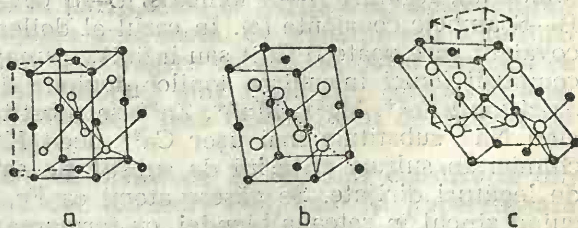


Fig. 7.14. Corelația între structurile NiAs (*a*), CrS (*b*) și PtS (*c*).

Structura Nb_3S_4 este constituită din lanțuri triple care se leagă împreună prin toate laturile, formînd o structură ca în figura 7.15. Dacă structura este constituită din octaedri MX_6 are compoziția M_3X_4. Formarea unui lanț de trirutil prin împerecherea fețelor repre-

zentate în figura 7.15, *a* prin linii pline este echivalentă cu o prismă trigonală tripiramidată. Descrierea structurii Nb_3S_4 se poate face în termenii grupelor de coordinare NbS_6, adică în termenii legăturilor Nb—S, dar trebuie să notăm că legăturile metal-metal joacă un rol important în această structură. Deci structura Nb_3S_4 este constituită din coloane triple

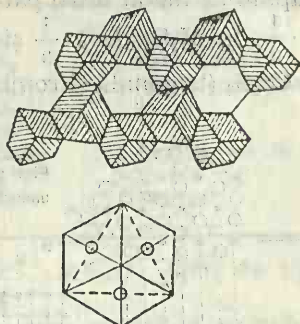


Fig. 7.15. Structura Nb_3S_4.

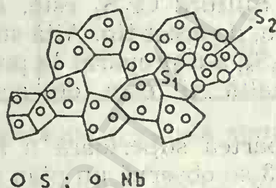


Fig. 7.16. Proiecția structurii Nb_3S_4.

de grupe octaedrice NbS_6 care își împerechează fețe, fiecare din care își mai împerechează patru laturi spre a forma o structură tridimensională. Proiecția simplificată din figura 7.16 arată că sînt tunele goale prin structură și că atomii de sulf sînt de două feluri. Atomii S_1 de pe suprafața tunelelor au un aranjament foarte nesimetric de patru atomi niobiu vecini în timp ce S_2 de pe axele centrale ale coloanelor au șase (prismă trigonală) atomi Nb vecini. Atomii de niobiu sînt deplasați din centrele grupelor octaedrice de coordinație, astfel încît legăturile Nb—Nb se formează ca lanțuri în zig-zag perpendiculare pe hîrtie. Compusul este un conductor metalic. Distanța Nb—Nb=2,88 Å este comparabilă cu 2,86 Å din metale.

7.2. Sulfuri complexe și tiosăruri

Un compus de tip $A_xB_yS_z$ poate conține legături A—S și B—S ambele ionice (*a*), legături A—S ionice și B—S covalente (*b*) și legături A—S și B—S ambele covalente (*c*). În cazul al doilea se poate forma un complex covalent care poate fi finit sau infinit cu una, două sau trei dimensiuni. În compușii ionici înlocuirea ionilor depinde de raza ionică, astfel încît în oxizi ionii Fe^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+} se substituie în pozițiile octaedrice, pe cînd Na^+ substituie mai ușor Ca^{2+} decît K^+ cu care este mai apropiat chimic. În sulfuri criteriul de substituție este formarea aceluiași număr de legături dirijate. Se găsesc atomi ca Fe, Cu, Mo, Sn, Ag și Hg înlocuind zincul în rețeaua blendei, cu formarea unor structuri corelate între ele. Compușii din clasa (*c*) conțin ambele metale din subgrupele B (Cu, Ag, Hg, Sn, Pb, As, Sb, Bi), însă pot include și unele metale de tranziție ca ferul. Sulfurile, altele decît cele ale celor mai electropozitive metale, se aseamănă cu metalele mai mult decît oxizii. Legături metal-metal există rar în oxizi, pe cînd în unele din sulfurile metalelor de tranziție sînt

Tabelul 7.3

Structurile unor sulfuri complexe şi tiosăruri

$A_xB_yS_z$	*NC* al lui A şi B	Tip de tioion
$(NH_4)_2WS_4$	(9, 10) : 4	Finit
Tl_3VS_4	(4+4) : 4	Finit
$Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$	6 : 4	Finit
$KFeS_2$	8 : 4	Lanţ (latură împerecheată)
Ba_2MnS_3	7 : 4	Lanţ (vîrf împerecheat)
Ba_2ZnS_3	7 : 4	Lanţ dublu
KCu_4S_3	8 : 4	Pătură dublă
$NH_4Cu_7S_4$	5 : 4	Tridimensional
$BaZrS_3$	12 : 6	Perovskit
$Ba(Ti, V, Ta)S_3$	12 : 6	$CsNiCl_3$
$NaCrS_2$	6 : 6	NaCl superstructură
$LiCrS_2$	6 : 6	NiAs superstructură
$NaBiS_2$	6 : 6	NaCl statistică
$ZnAl_2S_4$	4 : 6	Spinel

evidente. Cîteva exemple de sulfuri complexe şi tiosăruri se observă în tabelul 7.3. Multor sulfuri complexe din clasa (*c*) nu li se poate interpreta aranjamentul atomic şi lungimea legăturilor în termenii stărilor normale de valenţă ale metalului, sugerînd o tranziţie parţială la legătura metalică, după cum este indicat şi de proprietăţile multora dintre aceşti compuşi.

7.2.1. Tiosăruri

Multe tiosăruri ale unor nemetale şi ale unor metale mai electronegative se obţin prin dizolvarea sulfurilor în sulfuri alcaline. Tiosărurile precipită din soluţie direct sau prin adaos de alcool, (tiosilicaţi, tiofosfaţi, $(NH_4)_3VS_4$, $Na_6Ge_2S_7 \cdot 9H_2O$, K_3SbS_3, $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$, M_2MoS_4, M_2WS_4. S-a stabilit existenţa unor tio-ioni în $(NH_4)_2MoS_4$ şi $(NH_4)_2WS_4$, izostructurali cu o formă de K_2SO_4. Prin topirea unui metal de tranziţie sau a sulfurii sale cu sulf şi carbonat alcalin, şi extragere cu apă, se obţin compuşi ca $KFeS_2$, $NaCrS_2$, KCu_4S_3. Aceşti compuşi sînt insolubili, coloraţi intens. Metalul alcalin este aparent ca ion M^+, însă tio-ionii sînt de diferite tipuri: lanţ, pături şi tridimensionali.

Cristalele fibroase albastre ca oţelul de $KFeS_2$ sînt constituite din lanţuri infinite de ioni formaţi din tetraedri FeS_4 care îşi împerechează laturile opuse şi între aceste lanţuri stau ionii K^+ înconjuraţi de opt atomi de sulf (fig. 7.17). Un lanţ mai elaborat se găseşte în $NH_4(Cu^IMo^{VI}S_4)$, unde Cu^I şi Mo^{VI} alternează în lungul lanţului. În soluţie de clorură cuproasă amoniacală cristalele $KFeS_2$ se schimbă la culoare şi devin alămiu metalice. Se formează $CuFeS_2$ cu structură de tip blendă, în care nu se mai poate distinge un tio-ion. Aranjamentul atomilor de fer (cicluri mici) în

lanțul de tetraedri FeS_4 din $KFeS_2$ se observă în figura 7.17, *a*. O proiecție a structurii în lungul lanțului de tetraedri se observă în figura 7.17, *b*.

Există o serie de tio-ioni în care numărul de coordinație al metalului este șase. Structura distorsată de tip perovskit a $BaZrS_3$ trebuie privită ca o structură ionică. Ionii Ba^{2+} au coordinația 12, iar ionii Zr^{4+} au coordinație șase.

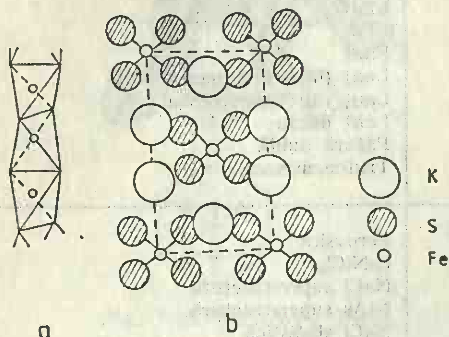


Fig. 7.17. Structura $KFeS_2$.

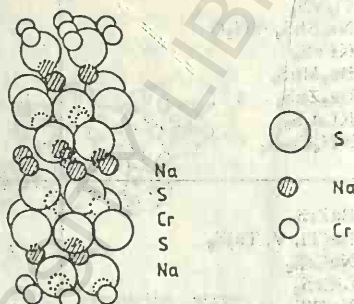


Fig. 7.18. Structura $NaCrS_2$.

Un număr de compuși ABS_3 au structuri hexagonal compacte constituite din pături AS_3, între care atomii B ocupă coloane de goluri octaedrice care își împerechează fețe formînd astfel tio-ioni liniari infiniți.

În $BaVS_3$ distanțele V—V (2,81 Å) indică legături metal-metal în acord cu conductivitatea metalică, iar $BaTaS_3$ (Ta—Ta, 2,87 Å) este numai un semiconductor. Lanțuri duble octaedrice s-au găsit în $BaSnS_3$, $SrSnS_3$ și $PbSnS_3$.

Tio-ioni infiniți bidimensionali s-au găsit în $NaCrS_2$ și alți compuși similari. Cristalele de $NaCrS_2$ sînt foițe subțiri, roșu închis în lumină transmisă și verde cenușiu cu luciu metalic în lumină reflectată. În aceste cristale există pături CrS_2^- de același fel ca și în CdI_2, legate împreună de ionii Na^+ (fig. 7.18). Ionul Na^+ are șase vecini octaedrici. Această structură poate fi descrisă și ca o superstructură a NaCl. Compușii $NaInO_2$, $NaInS_2$, $KCrS_2$ și $RbCrS_2$ sînt izostructurali cu $NaCrS_2$. Pe de altă parte $LiCrS_2$ este o superstructură a NiAs, adică ionii Li^+ și ionii Cr^{3+} alternează în coloane de grupe de coordinație octaedrice care își împerechează fețe într-o rețea de atomi de sulf hexagonal compacți. Alternativ structura poate fi descrisă ca o pătură de tip CdI_2, de compoziție CrS_2 legată de ionii Li^+.

7.2.2. Sulfuri complexe corelate structural cu blenda sau würtzitul

Compusul α-$AgInS_2$ posedă o structură în care atomii de Ag și In ocupă la întîmplare pozițiile zincului în structura würtzitului. Alternativ poate avea loc o înlocuire regulată a atomilor de zinc în una din cele două structuri ale ZnS, prin atomi de două sau de mai multe feluri. În ambele cazuri de înlocuire statistică sau regulată raportul M : S = 1 : 1. Există

însă unele sulfuri ca M_2S_3 și M_3S_4 în care numai o proporție din locurile metalului (tetraedrice sau octaedrice) din asamblajul compact al atomilor de sulf este ocupat. În cazul structurii ZnS aceasta implică ocuparea a 2/3 sau 3/4 din pozițiile Zn (adică 1/3 sau 3/8 a tuturor golurilor tetraedrice din asamblajul compact). Există însă și sulfuri cu raportul $M : S < 1$ (ex: $[Al_2Cd]S_4$) și altele cu raportul mai mare ca 1 (ex: $[Cu_3As]S_3$).

Cînd toate pozițiile metalului sînt ocupate în rețeaua blendei în mod regulat, se obține o structură adoptată de BN, BP și XY (X=Al, Ga, In; Y=P, As, Sb). În aceleași condiții pentru rețeaua würtzitului se cunosc compușii AlN, GaN, InN.

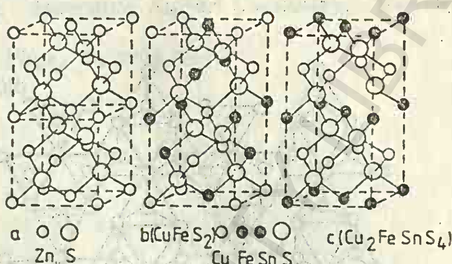
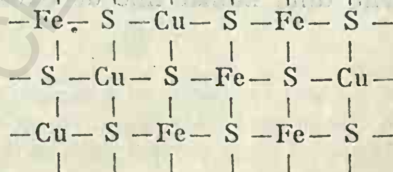


Fig. 7.19. Structurile ZnS, $CuFeS_2$ și Cu_2FeSnS_4.

Cînd toate pozițiile metalului sînt ocupate și se substituie metal în rețeaua blendei în mod regulat, se obține rețeaua *calcopiritei* ($CuFeS_2$). Se cunosc compușii $AgMX_2$, $CuMX_2$ (M=Al, Ga, In și X=S, Se, Te), $ZnSnP_2$, $CdGeAs_2$ de același tip, iar cînd substituția este statistică se cunosc compușii $CdZnSe_2$, $ZnSnAs_2$, $GaInSb_2$. Cînd se substituie metal în mod regulat în rețeaua würtzitului se cunosc $BeSiN_2$ și $CuFe_2S_3$, iar statistic α-$AgInS_2$.

Există și cazuri cînd se înlocuiesc 3/4 și 2/3 din pozițiile metalului din rețeaua blendei sau würtzitului (3/8 și 1/3 din numărul total de goluri respectiv). Cel mai simplu exemplu de superstructură a blendei este structura calcopiritei ($CuFeS_2$), care se formează prin înlocuirea zincului cu un număr egal de atomi de cupru și fer. Ca rezultat al acestei substituții, atomii din vîrfurile unității celulare originare a ZnS nu sînt toți de același fel, astfel încît unitatea care se repetă se dublează într-o direcție. Celula unitară a $CuFeS_2$ este deci dublă față de ZnS. Se poate proceda la un stadiu mai avansat prin înlocuirea a jumătate din atomii de fer în $CuFeS_2$ cu staniu și astfel se obține structura *stanninului* (Cu_2FeSnS_4). Structurile ZnS, $CuFeS_2$ și Cu_2FeSnS_4 se observă în figura 7.19. În rețeaua cristalină a $CuFeS_2$ atomii de cupru și fer sînt în stare de hibridizare sp^3 și sînt incluși în tetraedri ai atomilor de sulf ca FeS_4 și CuS_4. O prezentare bidimensională a structurii $CuFeS_2$ se prezintă astfel:



Unii compuși au o structură ordonată de $CuFeS_2$ la temperatura obișnuită și o structură statistică de tip blendă la temperaturi înalte (de exemplu $ZnSnAs_2$). Calcopirita și stanninul sînt compuși de tip $M : S < 1$.

Din categoria $M : S > 1$ se cunosc sulfuri corelate cu ZnS prin omiterea unor atomi de sulf. Dintre acestea cităm Cu_3AsS_3, Cu_3SbS_3. Minera-

lele din această familie conțin fer și au formule mai complexe. Dintre sulfurile complexe este interesant cubanitul ($CuFe_2S_3$) deoarece este feromagnetic. Deși în cubanit raportul metal : sulf este 1, totuși relația sa cu würtzitul este mai complexă decît în cazurile de mai sus. Acesta este constituit din felii din structura würtzitului legate împreună astfel încît perechi de tetraedri FeS_4 își împerechează laturi (fig. 7.20). Distanțele Fe—Fe

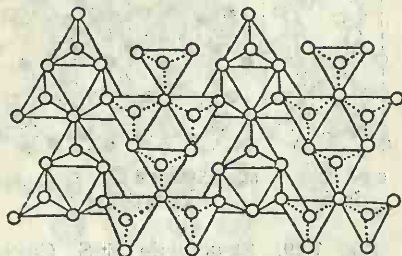


Fig. 7.20. Structura cubanitului ($CuFe_2S_3$).

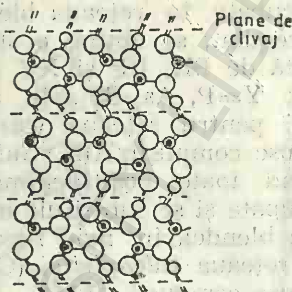


Fig. 7.21. Structura wolfsbergitului ($CuSbS_2$).

(2,81 Å) sînt prea lungi pentru legături metal-metal, însă probabil presupun apreciabile interacțiuni între atomii de fer. Se observă felii din structura würtzitului cu tetraedrii dirijați alternativ în sus și în jos.

Relația structurii wolfsbergitului ($CuSbS_2$) [12] cu cea a würtzitului este mai puțin simplă. Acest compus are o structură stratificată în care fiecare atom de stibiu se leagă prin cele trei legături piramidale uzuale și Cu prin cele patru legături tetraedrice cu S. Structura wolfsbergitului poate fi considerată că provine din würtzit tăind porțiuni perpendiculare pe planele formate de atomii de sulf. Trebuie să amintim că fiecare atom metalic este legat cu un sulf care este plasat vertical deasupra sau dedesubtul său, astfel încît numărul legăturilor M—S este cu unu mai mult decît se vede în planul din figura 7.21. Vecinii unui atom de stibiu într-o pătură sînt un sulf la 2,44 Å și doi sulf la 2,57 Å. Liniile întrerupte între pături indică legături mai slabe Sb-S (3,11 Å), care determină un clivaj foarte bun paralel cu păturile.

Se cunosc structurile unui număr mic de oxosulfuri (ZrOS, ThOS, UOS etc.).

Bibliografie

1. GOODENOUGH J. B.; *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience Publ. New York (1963)
2. ZINTL E., HARDER A., DANTH B.; *Z. Elektrochem.*, 40, 588 (1934)

3. BRAGG W. L.; *Proc. Roy. Soc.*, A **89**, 468 (1913)
4. FRONDEL C., PALACHE C.; *Science*, **107**, 602 (1948)
5. BUERGER M. J.; *Amer. Min.*, **42**, 411 (1947)
6. PARKER H. M., WHITE HOUSE W. H.; *Philos. Mag.*, **14**, 939 (1932)
7. PENNEY W. G., ANDERSON J. S.; *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 1363 (1937)
8. ZINTL E., LOOSEN K.; *Z. physik. chem.*, A **174**, 301 (1935)
9. HELLNER E., LEINEWERBER G.; *Z. Kristall.*, **107**, 150 (1956)
10. JELLINEK F. in NICKLESS G. (ed.), *Inorganic Sulfur Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, New York, London (1968)
11. APPEL J., KURNICK S. W.; *J. Appl. Phys.*, **31**, 2206 (1961)
12. HOFMANN W.; *Z. Kristall.*, **84**, 177 (1933)

8 Structura silicaţilor

8.1. Caracterizare generală

Siliciul are aceeaşi structură electronică exterioară $(ns)^2(np)^2$ ca şi carbonul. Totuşi, asemănarea între cele două elemente este mică. Deşi siliciul elementar are structura diamantului şi există compuşi cu formule de acelaşi tip, totuşi proprietăţile acestora sînt rar asemănătoare. Numărul de coordinaţie maxim al siliciului este şase (hibridizare sp^3d^2). Cel mai caracteristic număr de coordinaţie este patru (hibridizare sp^3). Spre deosebire de carbon, stările de hibridizare sp^2 şi sp ale siliciului sînt instabile.

Siliciul elementar cristalizează în sistemul cubic, cu structură de tip diamant şi hibridizare sp^3. Această variantă cristalină este refractară (p.t. 1 428°C şi p.f. 2 600°C) şi extrem de dură, asemănător diamantului. Datorită delocalizării parţiale a legăturii, siliciul cristalin are o culoare cenuşie închisă, cu aspect metalic şi este un semiconductor la temperatura camerei, atît intrinsec cît şi extrinsec. Conductivitatea sa este simţitor afectată de impurităţile donoare de electroni (P, Sb), cît şi de cele deficiente în electroni (B, Al) [1].

Siliciul se aseamănă mai mult cu borul chiar dacă formulele compuşilor sînt foarte diferite. Siliciurile se aseamănă cu borurile.

Legarea atomilor de carbon este practic nelimitată. Există însă puţini compuşi cu legături siliciu-siliciu. Silicaţii sînt compuşi în care siliciul se leagă prin intermediul oxigenului. Oxidul SiO nu are nimic comun cu CO. Disulfura de siliciu constă din lanţuri infinite de tetraedri SiS_4 şi nu se aseamănă cu CS_2.

Multe diferenţe între carbon şi siliciu se datoresc faptului că ultimul poate utiliza orbitale *d* în formarea legăturilor. Nu există compuşi ai carbonului analogi ionului $[SiF_6]^{2-}$. Deşi siliciul este mai puţin electronegativ decît carbonul, $—SiH_3$ este acceptor de electroni mai puternic decît $—CH_3$, fiindcă se poate forma o legătură π între o orbitală p_π a unui element ataşat de siliciu şi o orbitală d_π vacantă a siliciului.

Cu toate că siliciul are un volum mai mare comparativ cu carbonul, legăturile Si—O, Si—F şi Si—Cl sînt mai puternice decît legăturile C—O, C—F şi C—Cl, din cauza formării dublelor legături în primul caz. Pe de

altă parte legăturile Si—Si și Si—H sînt mai slabe decît legăturile C—C și C—H.

Combinațiile carbonului CCl_4 și CS_2 sînt stabile față de apă pe cînd cele ale siliciului hidrolizează. Hidrocarburile sînt stabile față de apă și alcalii, pe cînd silanii hidrolizează cu hidroxizii alcalini diluați. Așa se explică faptul că în natură siliciul se găsește în oxocompuși.

Siliciul în condiții obișnuite formează patru legături tetraedrice.

În compușii SiO_2, SiS_2, Si_3N_4, SiC, SiH_4 există tetraedri SiO_4, SiS_4, SiN_4, SiC_4, SiH_4 cu siliciul în centrul tetraedrului. Alt număr de coordinație este șase, în K_2SiF_6. Număr de coordinație șase s-a găsit și în alți compuși ($KAlSi_3O_8$, $SiAs_2$, SiP_2), dintre care ultimii doi s-au preparat la presiune înaltă. Numărul de coordinație cinci este în discuție.

Cele trei forme de silice, cuarț, tridimit și cristobalit sînt constituite din tetraedri SiO_4 legați împreună, astfel încît fiecare atom de oxigen să aparțină la doi tetraedri, însă aranjamentul tetraedrilor este diferit în cele trei tipuri de cristale. Relația între tridimit și cristobalit se aseamănă cu cea între würtzit și blendă. Pe de altă parte diferența între formele α și β constă în rotații slabe ale tetraedrilor unul față de celălalt.

Trecerea de la cuarț la tridimit constă în ruperea legăturilor Si—O—Si și legarea tetraedrilor în alt mod, un proces lent, pe cînd conversia $\alpha \rightarrow \beta$ cuarț implică distorsiuni mici fără un rearanjament radical, ceea ce face ca procesul să fie ușor și reversibil. Cuarțul este optic activ și faptul că α-cuarțul levogir rămîne după conversie în β-cuarț tot levogir este o dovadă că la punctul de tranziție are loc un schimb mic de structură.

8.2. Silicați

Scoarța Pămîntului este compusă aproape în întregime din silicați și silice. Abundența siliciului decurge din modelul în pături al structurii nucleului, formulat de Maria Goeppert-Mayer [2]. Numărul de masă al siliciului, 28, este identic cu unul din numerele magice ale nucleelor. El reflectă nivele complet ocupate în nucleu atît de protoni cît și de neutroni, ceea ce este pus în corelație cu marea stabilitate și deci abundență a acestor nuclee.

Toate materialele de construcție anorganice, granitul, cărămizile, cimentul și mortarul sînt silicați, ca și ceramica și sticlele. Peste 90% (91,77) în volume din scoarță este formată din oxigen. În mulți silicați oxigenul este împachetat compact și ionii electropozitivi care sînt toți mai mici decît oxigenul se găsesc în interstițiile oxigenului. Ionii găsiți în silicați au diferite numere de coordinație Be(4), Li(4 și 6), Si(4), Al(4, 6), Mg, Ti, Fe(6), Na(6, 8), Cs(8), K(6, 12). În topiturile în care cristalizează silicații pot avea loc ușor substituții izomorfe, rezultînd rar compuși ideali, cu o formulă simplă.

Unghiul SiOSi în oxosilicați și în silice variază între 131 și 160°, adică este mai apropiat de 180° decît de 90°, ceea ce arată că oxigenul trebuie considerat în stare de hibridizare *sp*. Celelalte orbitale de valență ale oxigenului formează două legături π delocalizate cu orbitalele vacante $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2} ale siliciului (fig. 8.1). Se observă legăturile σ (*a*) și π (*b*) și (c) ale oxi-

genului cu siliciul. Această reprezentare se găsește și în alte cazuri, cînd oxigenul acționează ca o punte.

În primul rînd o parte din siliciu este substituit de aluminiu, care poate ocupa goluri tetraedrice și octaedrice. Înlocuirea siliciului prin aluminiu cere prezența altui ion pozitiv, de obicei alcalin sau alcalino-pămîntos în structură, pentru a menține neutralitatea electrică a compusului. Substituția siliciului prin aluminiu se poate observa în tabelul 8.1. Se observă că substituția unui ion siliciu printr-un ion aluminiu necesită introducerea unui ion de metal alcalin, pe cînd substituția a doi ioni siliciu poate fi compensată prin doi ioni de metal alcalin sau un ion de metal alcalino-pămîntos.

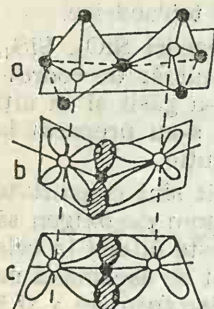


Fig. 8.1. Legături σ și π ale oxigenului în silicați.

În silicați, de obicei, se leagă vîrfuri ale tetraedrilor SiO_4 sau AlO_4. Clasificarea silicaților [3] se face în funcție de modul în care se leagă acești tetraedri.

Ioni discreți SiO_4^{4-} se găsesc în ortosilicați. Un raport O : Si mai mare de 4 : 1 este posibil dacă există ioni O^{2-} în plus față de ionii SiO_4^{4-}, ca în Sr_3SiO_5. Raporturi O : Si mai mici rezultă cînd oxigenul leagă tetraedri SiO_4. Structurile cele mai simple rezultă dacă toate grupele SiO_4 sînt topologic echivalente, adică dacă ele își împerechează același număr de vîrfuri.

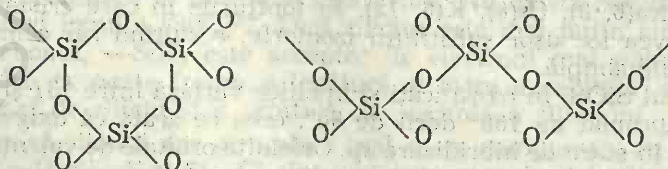
Tabelul 8.1

Alumino-silicați

Mineral	Formulă	Raport Si-Al
Ortoclas	$K[AlSi_3O_8]$	3 : 1
Analcit	$Na[AlSi_2O_6]\cdot H_2O$	2 : 1
Natrolit	$Na_2[Al_2Si_3O_{10}]\cdot 2H_2O$	3 : 2
Anortit	$Ca[Al_2Si_2O_8]$	1 : 1

a) Dacă un atom de oxigen al fiecărui tetraedru SiO_4 se leagă cu alt SiO_4, rezultă un ion pirosilicic $Si_2O_7^{6-}$.

b) Dacă doi atomi de oxigen ai fiecărui SiO_4 se împerechează cu alți tetraedri SiO_4 rezultă un ciclu cu trei sau mai mulți atomi de siliciu, sau un lanț infinit:



Acești complecși sînt toți de tip $(SiO_3)_n^{2n-}$.

c) Dacă trei atomi de oxigen ai fiecărui tetraedru SiO_4 se împerechează cu alţi tetraedri SiO_4 rezultă sisteme de compoziţie $(Si_2O_5)_n^{2n-}$. Acestea pot fi finite sau infinite, cu una, două sau trei dimensiuni.

d) Împerecherea tuturor vîrfurilor tetraedrilor SiO_4 furnizează un schelet tridimensional, ca în diferitele forme de silice sau în păturile duble. Dacă o cantitate de siliciu este înlocuită cu aluminiu, scheletul de compoziţie, $(Si, Al)O_2$, este încărcat negativ şi ioni pozitivi se plasează în golurile structurii.

Cînd tetraedrii SiO_4 nu sînt topologic echivalenţi, pot rezulta structuri de următoarele tipuri: a) ioni polinucleari intermediari între lanţurile $Si_2O_7^{6-}$ şi $(SiO_3)_n^{2n-}$; b) ioni formaţi prin unirea lanţurilor ionice; c) pături complexe, d) schelete tridimensionale în care tetraedrii SiO_4 îşi împerechează un număr diferit de vîrfuri.

8.2.1. Ortosilicaţi

Această clasă de silicaţi conţine ioni SiO_4^{4-}, cationii ocupînd interstiţii în care ei sînt înconjuraţi de un număr de ioni O^{2-} în raport cu dimensiunea lor. Astfel, în *fenacit* (Be_2SiO_4) numărul de coordinaţie al beriliului este patru, în *olivină* $[(Mg, Fe)_2SiO_4]$ numărul de coordinaţie al ferului şi magneziului este şase, iar în *zircon* $(ZrSiO_4)$ numărul de coordinaţie al zirconiului este opt.

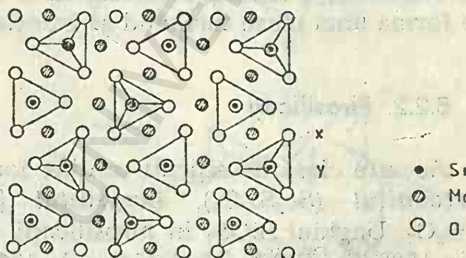


Fig. 8.2. Structura olivinei.

Granaţii sînt ortosilicaţi cu formula $M_3^{II} M_2^{III}(SiO_4)_3$, unde M^{II}=Ca, Mg, Fe^{2+} şi M^{III}=Al, Cr, Fe^{3+}.

Pe lîngă anionii silicat, mulţi silicaţi conţin anioni străini ca HO^-, F^- şi O^{2-}. Astfel *topazul*, $Al_2[F_2(SiO_4)]$, conţine ioni F^- care pot fi substituiţi parţial cu OH^-. Mineralele *sillimanit, andaluzit* şi *cianit* au toate trei formula $Al_2[(O)(SiO_4)]$. În aceşti silicaţi unul dintre atomii de aluminiu are numărul de coordinaţie şase, iar celălalt patru (în silimanit), cinci (în andaluzit) sau şase (în cianit).

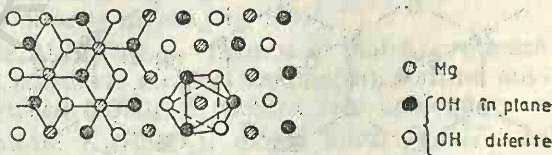


Fig. 8.3. Structura brucitului.

Olivina poate fi descrisă fie ca un ansamblu de ioni SiO_4^{4-} şi Mg^{2+} fie ca un sistem de atomi de oxigen compacţi cu siliciul în golurile tetraedrice şi Mg(Fe) în cele octaedrice. Regula neutralităţii locale a sarcinilor [4] este satisfăcută astfel:

$$2=\frac{4}{4}+3\frac{2}{6}$$

Structura olivinei (fig. 8.2) poate fi comparată cu a *brucitului*, Mg $(OH)_2$ (fig. 8.3). Tetraedrii marcați cu linii pline sau subțiri se găsesc în plane diferite. În structura brucitului se subliniază coordinația octaedrică a magneziului. Dacă se compară compoziția orizontală în olivină, se observă că este de două feluri, *x* și *y*, pe cînd în brucit este aceeași. S-au găsit și alte secvențe în mineralele condroditice prezentate în tabelul 8.2.

Tabelul 8.2

Secvențe în minerale condroditice

Mineral	Formulă	Unitate repetată
Norbergit	$Mg_2SiO_4 \cdot Mg(OH)_2$	*xxy*
Condrodit	$2Mg_2SiO_4 \cdot Mg(OH)_2$	*xy, xxy*
Humit	$3Mg_2SiO_4 \cdot Mg(OH)_2$	*xy, xy, xxy*
Clinohumit	$4Mg_2SiO_4 \cdot Mg(OH)_2$	*xy, xy, xy, xxy*

Constituentul principal al cimentului Portland este Ca_2SiO_4. Acesta este tetramorf. Forma β metastabilă la temperatura obișnuită se hidratează sub forma unei mase tari cînd se amestecă cu apa.

8.2.2. Pirosilicați

Această clasă de silicați conține ioni $Si_2O_7^{6-}$. Se cunosc în acest scop *thortveititul* $(Sc_2Si_2O_7)$, *barysilitul* $[MnPb_8(Si_2O_7)_3]$ și pirosilicații 4*f*, $M_2Si_2O_7$. Unghiul SiOSi în pirosilicații 4*f* variază cu volumul ionului M^{3+} de la 180° (Sc, Yb) la 159° (Gd) și la 133° (Nd). Paralel variază numărul de coordinație al lui M care este opt la (La), Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, apoi șapte la Gd, Tb, Dy, (Y), Ho și șase la (Y), Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc.

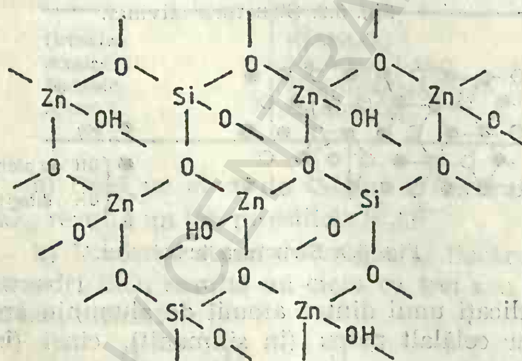


Fig. 8.4. Structura $[Zn_4Si_2O_7(OH)_2] \cdot H_2O$.

Este evident că structura ionilor $Si_2O_7^{6-}$ este dependentă de vecinătatea lor. Există cristale în care grupele Si_2O_7 fac parte din sisteme tetraedrice mai extinse, în care cationii mari sînt 8-coordinați (*melilit* — $Ca_2(MgSi_2O_7)$ care conține pături A_3X_7, *hemimorfit* — $[Zn_4Si_2O_7(OH)_2]H_2O$ cu schelet tridimensional A_2X_3 și *dauburit* — $Ca(B_2Si_2O_8)$ cu schelet tridimensional AX_2 (fig. 8.4).

Structura hemimorfitului poate fi considerată ca fiind formată din tetraedri $ZnO_3(OH)$ și SiO_4. Aceștia își împerechează vîrfuri spre a forma

pături care sînt legate prin Si—O—Si sau Zn—OH—Zn, spre a forma un schelet tridimensional. Unghiul Si—O—Si este 150°. Moleculele de apă ocupă tunelele din scheletul tridimensional.

Prin analiză cu raze X s-a stabilit că prin eliminarea unei molecule de apă, rețeaua hemimorfitului rămîne neschimbată. Eliminarea unei a doua molecule de apă la circa 500°C distruge rețeaua. De aici s-a dedus că formula corectă este cea de mai sus.

8.2.3. Silicați cu ioni ciclici $(SiO_3)_n^{2n-}$

A fost stabilită existența $Si_3O_9^{6-}$ și a $Si_6O_{18}^{12-}$ în minerale. Primul se găsește în *benitoit* ($BaTiSi_3O_9$) și *catapleit* ($Na_2ZrSi_3O_9 \cdot 2H_2O$) și ultimul în *beril* ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$), *dioptas* ($Cu_6Si_6O_{18} \cdot 6H_2O$) și *turmalină*

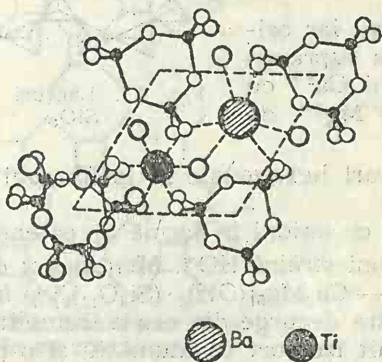
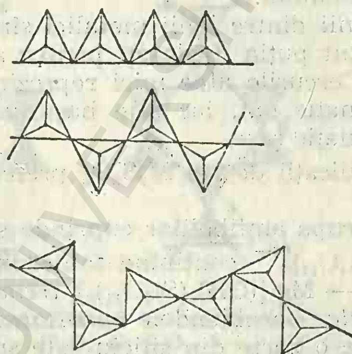


Fig. 8.5. Structura benitoitului.


Fig. 8.6. Lanțuri MX_4.

$(Na, Ca)(Li, Al)_3Al_6(OH)_4(BO_3)_3Si_6O_{18}$. În structura benitoitului ionii ciclici sînt aranjați în pături paralele cu ionii metalici între păturile anionilor. Ionii metalici leagă anionii de la diferite nivele (fig. 8.5).

Smaragdul sau berilul ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$), o frumoasă piatră prețioasă verde (cu o varietate mai clară, albastră, numită *acvamarin*), conține anioni ciclici compuși din șase tetraedri SiO_4. Structura este analogă cu a benitoitei. În metasilicatul sintetic $K_4(HSiO_3)_4$ există ionul $Si_4O_{12}^{8-}$. În concluzie se cunosc ioni ciclici metasilicici cu 3, 4, 6 și 8 atomi de siliciu.

8.2.4. Silicați cu ioni în lanțuri

Grupa tetraedrică MX_4 își împerechează două vîrfuri. Numărul de tetraedri din unitatea de repetiție (fig. 8.6) la aceste lanțuri, toate cu formula MX_3, este 1, 2 și 3 (notate 1L, 2L și 3L). Dacă proporția de tetraedri care își împerechează două și trei vîrfuri este diferită, rezultă lanțuri duble ca în figura 8.7.

Se cunosc o serie de substanțe constituite din lanțuri simple: $CuGeO_3$ (1L), *piroxenii* (Li_2SiO_3, Na_2SiO_3, $RbPO_3$, SO_3 toți 2L), *sarea Maddrell* —

$NaPO_3$ (3L), $Pb(PO_3)_2$ (4L), *sarea Kurrol* — $NaPO_3$ (4L), *rodonitul* — $CaMn_4Si_5O_{15}$ (5L), *pyroxmangitul* — $(CaMg)(Mn, Fe)_6Si_7O_{21}$ (7L), $Na_3H(PO_3)_4$ (8L) și altele constituite din lanțuri duble: *sillimanitul* — $Al(AlSiO_5)(M_2O_5)$, *amfibolii* (*vlasovit* — $Na_2ZrSi_4O_{11}$ (M_4O_{11})) și *xonotlitul* — $Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$ (M_6O_{17}).

Cea mai importantă grupă este cea a piroxenilor (*enstatitul* — $MgSiO_3$, *diopsidul* — $(Ca, Mg)(SiO_3)_2$, *jadeitul* — $NaAl(SiO_3)_2$ și *spodumenul* — $LiAl(SiO_3)_2$).

În diferitele cristale, lanțurile paralele se împachetează astfel încît să permită vecinătăți adecvate pentru Mg^{2+} hexacoordinat și Ca^{2+} cu număr de coordinație opt.

În figura 8.8 se observă cum sînt uniți între ei, prin cationi, anionii macromoleculari catenari ai diopsidului.

Unii dintre ionii metalici sînt omiși, iar ceilalți sînt puțin deplasați pentru a evita suprapuneri. Cercurile albe mici reprezintă ioni Ca^{2+} cu coordinație opt, iar cele hașurate ioni Mg^{2+}, cu coordinație șase.

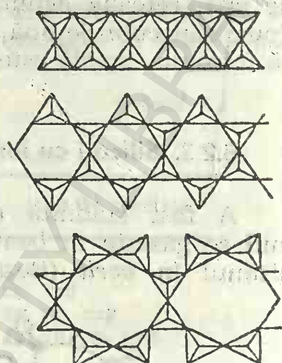
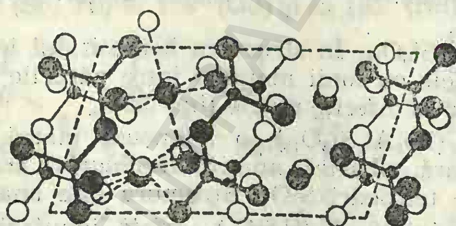


Fig. 8.7. Lanțuri duble SiO_4.

Silicații de tip $M_2S_2O_5$ preferă pături hexagonale în locul unui lanț dublu.

Grupa amfibolilor cuprinde silicați cu anioni în formă de catene duble $(Si_4O_{11})_n^{6n-}$ conținînd totdeauna anioni străini HO^-. Menționăm *antofilitul* — $Mg_7[(OH)_2(Si_4O_{11})_2]$, *tremolitul* — $Ca_2Mg_5[(OH)_2 \cdot (Si_4O_{11})_2]$ și *hornblendele*. Hornblendele au o formulă care decurge din cea a tremolitului, în care o parte din siliciu este substituit izomorf cu aluminiu și o parte din calciu și magneziu este substituit cu Fe^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Na^+, K^+.



O în plane
O diferite
Ca
Mg
Si

Fig. 8.8. Structura diopsidului.

Asbestul este o denumire pentru amfibolii fibroși de exemplu: *tremoliții* — $(OH)_2Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2$, *actinoliții* și *crocidoliții*. Prezintă clivaj după o direcție anumită. Asbestul obișnuit este o varietate de *crisotil* cu formula $Mg_6[(OH)_6(Si_4O_{11})] \cdot H_2O$.

8.2.5. Silicați cu structuri în pături

În cazul unei pături formată din tetraedri SiO_4 legați cu alții trei prin împerecherea vîrfurilor, atomii de siliciu se găsesc în punctele unei rețele cu conexiune trei, care poate fi plană sau pliată. Structuri ale silicaților

bazate pe trei rețele diferite se observă în figura 8.9, în care siliciul ocupă un punct de conexiune trei. Oxigenii formează un tetraedru în jurul acestor puncte. Formula empirică este $(Si_2O_5)_n^{2n-}$.

Tetraedrii pot fi uniți deci între ei după un model hexagonal (*a*), un model pătratic octogonal (*b*) sau mixt (*c*).

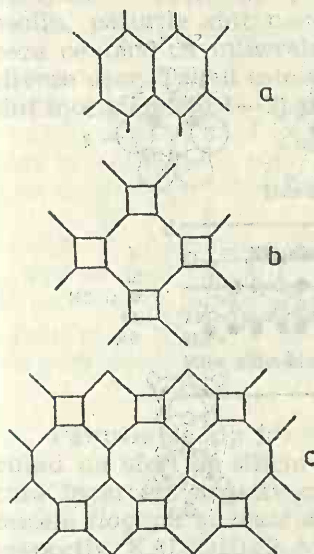


Fig. 8.9. Structurile unor rețele cu conexiune trei.

Modelul pătratic octogonal se întîlnește în *apofilit* — $KCa_4[(F)(Si_2O_5)_4]\cdot 8H_2O$. În această structură, colțurile tetraedrilor cu atomii de oxigen purtînd sarcini negative sînt îndreptate alternativ, de ambele părți ale planului macroionului. În cristal, planurile paralele de grupe SiO_4, purtînd sarcini negative, cuprind între ele cationii, care realizează astfel legătura dintre straturi prin electrovalențe.

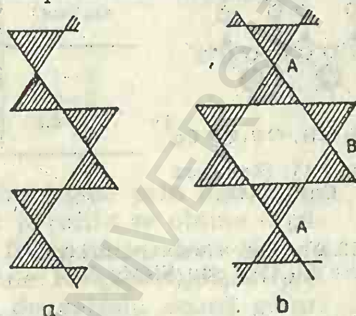


Fig. 8.10. Pături de compoziție Si_2O_5 și Si_3O_7.

Pături simple de compoziție Si_2O_5 sau $(Si, Al)_2O_5$ legate prin cationi sînt rare în natură. Acest tip de structuri există în disilicații sintetici de tipurile:

a) rețele hexagonale (rețele 6): $Li_2Si_2O_5$, $Na_2Si_2O_5$, $Ag_2Si_2O_5$;

b) rețele 4 : 8 (pătratic-octogonal): $BaFeSi_4O_{10}$ (gillespit), $CaCuSi_4O_{10}$ (albastru egiptean);

c) rețele 4 : 6 : 8 : $K_{1,7}Na_{0,3}ZrSi_6O_{15}$ (dalyit);

d) rețele 4 : 6 : 12 : $(Mn_{12}Fe_3Mg)Si_{12}O_{30}(OH, Cl)_{20}$ (manganpyrosmalit).

Alt mod de legare a tetraedrilor care formează lanțuri perpendiculare pe planul hîrtiei se vede în figura 8.10. În (*a*) fiecare SiO_4 își împerechează trei vîrfuri. Aceasta este configurația păturii Si_2O_5 în $Li_2Si_2O_5$. În (*b*) tetraedrii din *B* își împerechează trei vîrfuri, iar cei din *A* patru vîrfuri. Se observă trecerea de la lanțuri $(SiO_3)_n^{2n-}$ la pături ($Si_2O_5^{2-}$ și $Si_3O_7^{2-}$) la SiO_2 tridimensional. Dacă vîrfurile neîmperecheate ale tuturor tetraedrilor ale unei pături plane se află de aceeași parte a unei pături, atunci două astfel de pături se pot combina spre a forma o pătură dublă care are compoziția $(Si, Al)O_2$, deoarece toate vîrfurile fiecărui tetraedru sînt împerecheate. Silicații $CaAl_2Si_2O_8$ și $BaAl_2Si_2O_8$ conțin pături duble de acest fel (fig. 8.11). Cea mai importantă familie de structuri în pături constă din pături compuse din una sau două pături Si-O combinate cu pături din grupe hidroxilice legate între ele prin atomi de magneziu sau de aluminiu.

În figura 8.12 se observă o pătură de tetraedri care își împerechează trei vîrfuri, cu toate vîrfurile neîmperecheate de aceeași parte a păturii.

Atomii de oxigen purtînd sarcini (straturile doi) sînt îndreptați în sus. Aceasta este structura unui macroion organizat după un model hexagonal. Deoarece atomii de oxigen care poartă sarcini negative sînt îndrep-

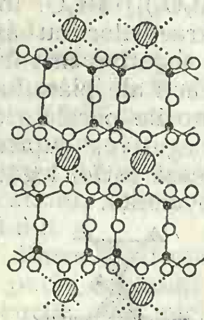


Fig. 8.11. Structura $CaAl_2Si_2O_8$.

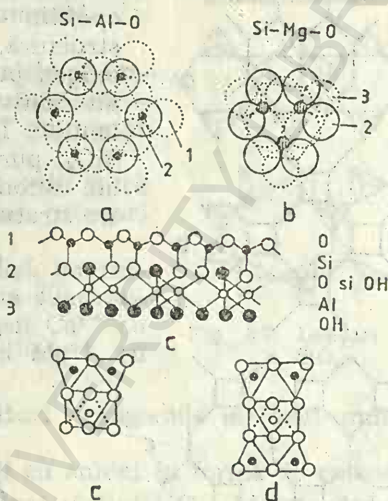


Fig. 8.12. Formarea unor pături compuse Si-Al-O sau Si-Mg-O.

tați cu toții de aceeași parte a planului macroanionului, cationii Mg sau Al se găsesc numai pe o singură parte a macroionului de silicat, iar partea cealaltă a acestui macroion este ocupată de ioni HO^-.

Un aranjament de grupe OH într-o pătură de $Mg(OH)_2$ sau $Al(OH)_3$ se vede în figura 8.12, *b*. Singura deosebire între $Mg(OH)_2$ și $Al(OH)_3$ este că în cel din urmă sînt conținuți mai puțini atomi de metal, așa că unele goluri rămîn neocupate.

Să ne imaginăm că cei șase atomi ai stratului doi din *(b)*, care formează hexagonul, dispar și ceea ce rămîne din *(b)* se răstoarnă și se așază peste *(a)*, atomii stratului doi din *(a)* ținînd acum locul atomilor dispăruți din *(b)*. Atomii O din centrul hexagonului stratului doi din *(b)* se află acum în centrul hexagonului stratului doi din *(a)*. Se formează astfel un strat compus, reprezentat în elevație, în *(c)*. Operația se mai poate repeta și de partea cealaltă a stratului *(b)*, obținîndu-se un strat și mai complex *(d)*. În aceste pături compuse golurile sînt ocupate de magneziu sau aluminiu și alți ioni bivalenți de dimensiuni potrivite. Pentru tipul *(c)* cazurile extreme sînt: $Mg_3(OH)_4Si_2O_5$ sau $Al_2(OH)_4Si_2O_5$.

Dacă siliciul este înlocuit cu aluminiu rezultă pături încărcate care se neutralizează cu ioni alcalini sau alcalino-pămîntoși, ca în *mică*, sau de pături cu ionii hidratați ca în *montmorillonit* sau de pături încărcate pozitiv $[Mg_2Al(OH)_6]^+$ ca în *cloriți*.

Pături de tip *(c)* se găsesc în *crisotil* — $Mg_3(OH)_4Si_3O_5$ care are aceeași unitate structurală ca și *caolinitul* — $Al_2(OH)_4Si_2O_5$. Deoarece dimensiunile *brucitului* — $Mg(OH)_2$ care face parte din pătură nu sînt egale exact cu

pătura Si_2O_5, pătura se răsucește, porțiunea de brucit mai mare fiind pe partea exterioară, sub forma unei panglici de formă cilindrică.

Cele trei minerale *caolinit, dickit* și *nacrit* cu aceeași formulă, diferă prin numărul de pături de caolin (1, 2 și 6 respectiv) în unitatea de repetiție. Păturile de tip *(d)* sînt reprezentate de *talc* — $Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$ și *pyrofilit* — $Al_2(OH)_2Si_4O_{10}$ drept cazuri extreme. Ca și în caolin, păturile sînt neutre și există forțe slabe între ele, ceea ce face ca mineralele respective să fie plastice și să cliveze ușor. Talcul este un lubrifiant. Materialele respective sînt moi (duritate 1—2) și unsuroase la pipăit.

Tabelul 8.3

Duritatea unor silicați

Denumire	Duritate
Talc, pyrofilit	1—2
Mice	2—3
Mice sfărîmicioase	3,5—5

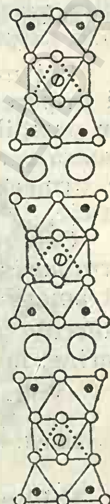


Fig. 8.13. Structura flogopitului și muscovitului.

Păturile de tip *(d)* încărcate sînt legate prin ioni. Înlocuind un sfert de siliciu din talc și pyrofilit se obține o pătură încărcată negativ care poate fi legată cu ioni K^+ în micele *flogopit* și *muscovit* de formule: $KMg_3(OH)_2Si_3AlO_{10}$ și respectiv $KAl_2(OH)_2Si_3AlO_{10}$. Ionii de potasiu ocupă goluri mari între 12 atomi de oxigen, așa încît tăria legăturii electrostatice K—O este 1/12. Aceste legături sînt rupte ușor, ceea ce permite un clivaj perfect paralel cu păturile (fig. 8.13) și determină o duritate mică.

O substituție mai avansată a Si prin Al ca în *margarit* — $CaAl_2(OH)_2Si_2Al_2O_{10}$ dublează sarcina păturii. Acestea sînt legate de ioni Ca^{2+}. Tăria electrostatică a legăturii Ca—O este 1/6. Paralel cu tăria acestei legături variază duritatea acestor silicați (tabelul 8.3) în scara Mohs. Există pături încărcate de tip *(d)* legate cu ioni hidratați.

O grupă importantă de minerale din pămînturi [5] este aceea a bentonitelor, caracterizate prin marea lor putere de a absorbi apă și de a se dispersa în aceasta. Principalul reprezentant este *montmorillonitul* cu o formulă de tip *(d)*, adică $Al_2(OH)_2(Si_2O_5)_2 \cdot nH_2O$ dar în care aluminiul este în parte înlocuit prin magneziu. Montmorillonitul dă același spectru de raze X ca și *pirofilitul* — $Al_2(OH)_2(Si_2O_5)_2$, cu deosebirea că distanța dintre straturi este considerabil mai mare. Această distanță depinde de cantitatea de apă absorbită și ea crește sau scade odată cu aceasta. Montmorilonitul are formula: $[Mg_{0,33}Al_{1,67}Si_4O_{10}(OH)_2]^{-0,33}$ $Na_{0,33}$ și *vermiculitul:* $[(Mg_{2,36}Fe^{3+}_{0,48}Al_{0,16})(Si_{2,72}Al_{1,28})O_{10}(OH)_2]^{-0,64}[Mg_{0,32}\cdot(H_2O)_{4,32}]^{0,64}$.

Unele din materialele prezentate anterior sînt maleabile, ușor hidratabile și prezintă schimb ionic (argile minerale). Caolinul se utilizează în olărie și ceramică. Montmorilonitul (bentonita) formează suspensii dense și gelatinoase în concentrație mică și se folosește pentru legarea nisipului

în turnătorii, ca absorbanţi în rafinarea uleiurilor. Vermiculitul se folosește ca material filtrant.

Există minerale cu structuri în pături încărcate alternant pozitiv și negativ.

8.2.6. Silicaţi cu structuri tridimensionale

Cei mai importanţi silicaţi tridimensionali sînt cei în care tetraedrii își împerechează toate vîrfurile. În toate aceste structuri circa jumătate din poziţiile tetraedrice sînt ocupate de Al, rar de Be. Ionii pozitivi neutralizează sarcina negativă a scheletului $(Si, Al)O_2$. Vom ţine seama în cele ce urmează, de faptul, dacă acești compuși au cavităţi poliedrice sau tunele.

Cele mai importante minerale de acest tip sînt: *feldspaţii, zeoliţii* și *ultramarinele*. Structurile feldspaţilor sînt relativ compacte însă zeoliţii și ultramarinele posedă goluri poliedrice sau tunele în care se găsesc ioni și molecule de apă — în zeoliţi, sau ioni (Cl^-, SO_4^{2-}, S^{2-} etc.) — în ultramarine, în număr necesar pentru neutralizarea cationilor (sarcina reţelei).

8.2.6.1. Feldspaţi

Feldspaţii, micele și cuarţul formează granitul, component important al rocilor eruptive.

Feldspaţii se împart în două clase: a) feldspaţii ortoclazi: *ortoclasul* ($KAlSi_3O_8$) și *celsianul* ($BaAl_2Si_2O_8$) și b) feldspaţii plagioclazi: *albitul* ($NaAlSi_3O_8$) și *anortitul* ($CaAl_2Si_2O_8$).

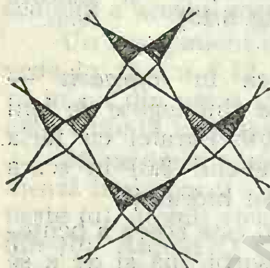


Fig. 8.14. Structura paracelsianului.

În primul exemplu din fiecare grupă, un sfert din poziţiile tetraedrice sînt ocupate de Al, ceea ce necesită un ion monovalent pentru neutralizarea sarcinii scheletului $AlSi_3O_8$. În celsian și anortit o înlocuire mai avansată a Si cu Al necesită introducerea unui ion divalent. Aceste cerinţe sînt în acord cu regula neutralizării locale a sarcinilor.

Albitul (A) și *anortitul* (B) formează o *serie izomorfă* cu compoziţii de la AB la AB_3. Înlocuirea izomorfă (K+Si) prin (Ba+Al) sau (Na+Si) prin (Ca+Al) este caracteristică feldspaţilor și altor silicaţi tridimensionali. Ionii K^+ și Ba^{2+} au raze mari (1,38 și 1,36 Å respectiv), pe cînd ionii Na^+ și Ca^{2+} sînt mai mici (1,02 și respectiv 1,00 Å). Trebuie spus că în feldspaţi s-au găsit numai ioni mari. Ionii mici ca Fe^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+} etc. se găsesc numai în silicaţii cu structuri în pături, din cauză că probabil scheletul nu se poate închide în jurul acestor ioni mici. În figura 8.14 se vede structura *paracelsianului*, o formă a $Ba(Al_2Si_2O_8)$. Triunghiurile din figură reprezintă tetraedri ai căror vîrfuri sînt dirijate alternativ deasupra planului hîrtiei și dedesubt, prin care pătura se leagă de altele pentru a forma un agregat tridimensional.

8.2.6.2. Zeoliţi

Zeoliţii ca şi feldspaţii constau din schelete $(Si, Al)_nO_{2n}$ tridimensionale în care o parte din siliciu este înlocuit cu aluminiu, ceea ce conferă sarcină negativă scheletului, neutralizată de ionii pozitivi din cavităţi. Ei absorb uşor apa şi alte substanţe: CO_2, NH_3, CH_3CH_2OH etc. Apa şi ionii pozitivi pot fi schimbaţi. Zeoliţii care conţin sodiu, permutiţii schimbă sodiul cu calciul din apa dură, contribuind la dedurizarea apei.

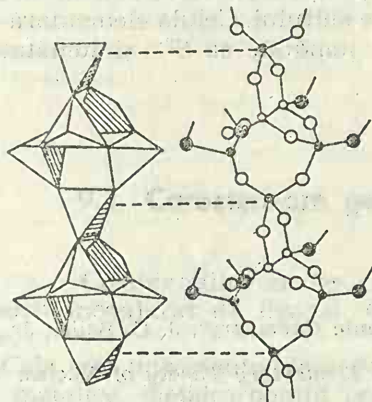


Fig. 8.15. Structura edingtonitului.

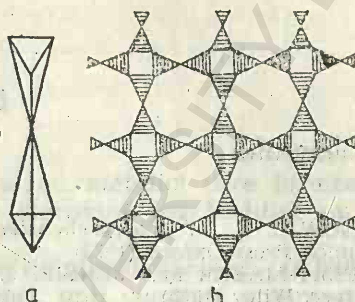


Fig. 8.16. Structura fillipsitului.

În zeoliţi există tunele. Structura unui zeolit fibros, *edingtonitul* — $Ba(Al_2Si_3O_{10})\cdot 4H_2O$, poate fi descrisă ca un lanţ format prin repetiţia regulată a unui grup de cinci tetraedri (fig. 8.15). Lanţul se leagă de altele, prin oxigenii din vîrfurile tetraedrilor. Aceşti oxigeni sînt figuraţi ca cicluri pline. Deşi structura este tridimensională, faptul că există o puternică concentrare a atomilor în lanţ conferă cristalului un aspect fibros.

Zeoliţii lamelari sînt constituenţi ai rocilor sedimentare. *Fillipsitul* — $(K, Na)_5Si_{11}Al_5O_{32}\cdot 10H_2O$ este reprezentat în figura 8.16. Fiecare triunghi reprezintă o pereche de tetraedri care au în comun un vîrf, ca în (*a*). Perechile de tetraedri sînt perpendiculare pe planul hîrtiei, în (*b*). Structura este tridimensională. Fiecare tetraedru este legat prin patru vîrfuri. Există tunele de 12 Å paralele cu axa *a* şi de 9 Å paralele cu *b*.

Există zeoliţi sintetici care au proprietăţi schimbătoare de ioni şi care se folosesc ca site moleculare. Moleculele de gaz, în funcţie de diametrul lor, trec prin tunele. Acestea permit separarea lor.

8.2.6.3. Ultramarine

Ultramarinele sînt silicaţi coloraţi folosiţi ca pigmenţi. Ei se bazează pe scheletul $(Si, Al)O_2$, cu ioni pozitivi în interstiţii, pe lîngă ioni cu sarcini negative Cl^-, SO_4^{2-} sau S^{2-}. Cei mai reprezentativi sînt: *ultramarinul*

($Na_8Al_6Si_6O_{24}S_2$), *sodalitul* ($Na_8Al_6Si_6O_{24} \cdot Cl_2$), *noselitul* ($Na_8Al_6Si_6O_{24} \cdot SO_4$), *helvitul* $(Mn, Fe)_8Be_6Si_6O_{24} \cdot S_2$. Scheletul esențial al conexiunii tetraedrilor se vede în figura 8.17. Atomii de siliciu se găsesc în vîrful poliedrelor, iar ionii pozitivi și negativi ocupă numeroase cavități în schelet. Rețeaua se întinde la infinit în trei dimensiuni.

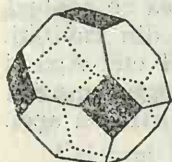


Fig. 8.17. Structura ultramarinelor.

Ultramarinul comercial (scrobeala albastră) este un produs sintetic, obținut prin topirea unui amestec de argilă, carbonat de sodiu și sulf. Ultramarinele nu conțin apă. Culoarea se datorește sulfului. Celula elementară conține 2—4 atomi de sulf, jumătate ca S^{2-} și jumătate ca sulf neutru.

Bibliografie

1. ROCHOW E. G., în „*Comprehensive Inorganic Chemistry*", J. C. Bailar Jr. (ed.) Pergamon Press Oxford (1973)
2. GOEPERT-MAYER M., JENSEN J. H. D.; *Elementary Theory of Nuclear Shell Structure*, Wiley (1955)
3. WELLS A. F.; *Structural Inorganic Chemistry*, 4 rth ed. Oxford University Press (1975)
4. SOLACOLU S.; *Chimia fizică a silicaților tehnici*, Ed. Tehnică, București (1968)
5. NENIȚESCU C. D.; *Chimie generală*, Ed. didactică și pedagogică, București (1969)

9 Structura combinațiilor cluster

9.1. Caracterizare generală

Combinațiile cluster conțin atomi metalici care formează un poliedru înconjurat de liganzi. *Cluster* înseamnă îngrămădire sau ciorchine.

Cele mai importante clase de clusteri cuprind unele di- și trihalogenuri metalice, metalcarbonilii polinucleari, unii compuși organo-metalici oligomeri, anumiți oxizi etc.

Clusterii metalici pot fi clasificați după tipul de structură. Din punct de vedere structural, clusterii pot fi triunghiulari, tetraedrici, octaedrici, cubici. O clasificare a clusterilor se observă în tabelul 9.1. Din punct de vedere al tipurilor de legături există clusteri cu sau fără punți, cu una pînă la patru legături metal-metal, cu legături covalente, cu legături ionice. Același cluster poate conține mai multe tipuri de legătură.

Clusterii metalici mai mici nu sînt deficienți în electroni, laturile poliedrilor lor pot fi considerate ca legături bielectronice. Există și unele excepții, mai ales printre clusterii hexanucleari.

Poziția metalului în sistemul periodic, starea sa de oxidare, liganzii atașați determină numărul și tipul legăturilor metal-metal. Compuși organo-metalici cu legături metal-metal sînt comuni cel mult pentru metalele tranziționale. Pe de altă parte, halogenuri metalice cu legături metal-metal formează numai elementele de la începutul seriei a doua și a treia de metale tranziționale. În general, cu cît starea de oxidare a unui metal crește sau cu cît Z crește, orbitalele de valență se contractă. O astfel de contracție îmbunătățește abilitatea acestor orbitale de a se suprapune. Suprapunerea a două orbitale poate fi efectivă numai dacă distanța internucleară scade. Există doi factori care se opun descreșterii distanței M—M: a) creșterea repulsiilor nucleelor atomice și b) creșterea repulsiilor ligand-ligand.

Repulsia nucleelor este disproporționat de mare pentru metale $3d$ în raport cu metalele $4d$ sau $5d$, astfel încît metalele din prima serie de tranziție nu formează legături metal-metal în stări superioare de oxidare. Totuși, în stări inferioare de oxidare caracteristice compușilor organometalici, metalele din prima serie de tranziție sînt capabile să formeze legături metal-metal.

Clusteri metalici

Tabelul 9.1

Tip	Compus	Structură	Proprietăţi
I. Binuclear A. Homoatomic 1. Fără punţi	$[Re_2Cl_8]^{2-}$	Leg. cuadruple	
2. Cu punţi	$Mo_2(NMe_2)_6$ $[Mo_2(SO_4)_4]^{3-}$	Leg. triplă Mo—Mo Leg. cuadruplă Mo—Mo	
3. π-Organometalic cu punţi	$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2V_2(CO)_5$		
4. π-Organometalic fără punţi	$(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Cr_2(CO)_2$	Leg. triplă Cr—Cr	
5. σ-Organometalic fără punţi	$Mo_2(CH_2SiMe_3)_6$ $Mn_2(CO)_{10}$	Leg. triplă Mo—Mo Leg. simplă Mn—Mn	Sim. D_{2d}
6. σ-Organometalic cu punţi	$Fe_2(CO)_9$ $(C_{10}H_{18})_2Fe_2(CO)_4$	Leg. simplă Fe—Fe Leg. dublă Fe—Fe	Trei punţi CO
B. Heteroatomic	$(\eta^5\text{-}C_5H_5)Co(CO)_2\cdot HgCl_2$		Co funcţionează ca bază Lewis
II. Trinuclear	$[Re_3Cl_{12}]^{3-}$ $Fe_3(CO)_{12}$ $H_2Os_3(CO)_{10}$		roşu-verde
III. Tetranucleari A. Patru atomi M	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)]_4$ $H_2Ru_4(CO)_{13}$ $H_2Re_4(CO)_{14}$ $Co_4(CO)_{12}$ $Rh_4(CO)_{12}$ $Ir_4(CO)_{12}$	Două leg. duble Re—Re	verde roşu roşu negru roşu galben
B. Trei M şi un heteroatom	$RC-Co_3(CO)_9$ $SCo_3(CO)_9$		negru
IV. Pentaatomici	$[M_2Ni_3(CO)_{16}]^{2-}$	Trigonal bipiramidat	M=Cr, Mo, W
V. Hexaatomici	$CFe_5(CO)_{15}$ $Rh_6(CO)_{16}$ $Os_6(CO)_{18}$ $[(Nb_6Cl_{12})Cl_6]^{3-}$	Piramidă pătrată Octaedru Prismă trigonală bipiramidată	
VI. Heptaatomici	$CRh_6(CO)_{17}$	Octaedru Rh_6	
VII. Octaatomici	$Ni_8(CO)_8(\mu_4\text{-}PPh)_6$	Cub de Ni	
VIII. Nonaatomici	$[Pt_9(CO)_9(\mu_2\text{-}CO)_9]^{2-}$		

Liganzii puternic polarizabili cu tărie slabă a cîmpului, ca anionii oxigen și iod, favorizează interacțiile cation-cation în compușii simpli ai metalelor din blocul de metale de tranziție din stînga sistemului periodic. Structurile acestor compuși constau din octaedri MX_6 care își împerechează laturi sau fețe. Interacțiunile au loc prin fețele și laturile comune (tipul I). Aceste interacțiuni sînt rare pentru metalele de tranziție din dreapta sistemului periodic pentru complecși care conțin anioni clor și fluor sau liganzi cu tărie a cîmpului mare, ca oxidul de carbon și fosfinele. Acești ultimi liganzi favorizează legăturile metal-metal în mulți complecși ce conțin bipiramide tetragonale MX_5, care interacționează în poziția vacantă octaedrică și formează compuși cluster (tip II). Compușii cluster sînt comuni pentru elementele din perioada a doua și a treia, mai ales pentru metalele din dreapta sistemului periodic, care conțin un aranjament bipiramidal, plan-pătrat sau liniar al liganzilor în jurul atomilor metalici. Substituția cu liganzii cu tărie a cîmpului slabă determină slăbirea legăturilor metal-metal, adesea însoțită de disproporționarea compușilor.

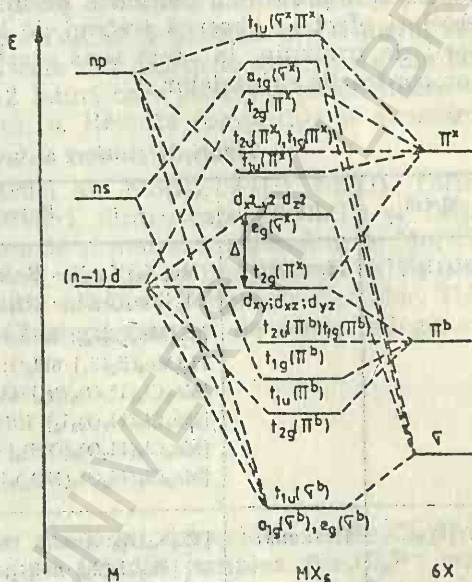


Fig. 9.1. Diagrama nivelelor energetice ale unui complex octaedric.

O teorie de orbitale moleculare aduce unele explicații cel puțin calitative. Se notează cu σ orbitalele donoare ale liganzilor și cu π^b și π^* orbitalele ocupate și libere ale liganzilor de aceeași simetrie, ca și orbitalele t_{2g} ale cationului. Diferența Δ variază într-un mod bine stabilit (fig. 9.1).

Creșterea tăriei legăturii σ mărește scindarea orbitalelor $e_g(\sigma^b)$ și $e_g(\sigma^*)$ și deci crește Δ. Retrocedarea electronilor cationului din orbitalele t_{2g} de nelegătură la orbitalele π^* ale liganzilor are același efect prin scăderea energiei orbitalelor t_{2g}. Interacția orbitalelor ocupate π^b cu electronii t_{2g} mărește energia orbitalelor t_{2g} ale cationului, deci Δ descrește.

Deoarece mărimea interacțiunilor în compușii de tip I este determinată de suprapunerea orbitalelor t_{2g} peste orbitalele cationilor vecini, este clar că factorul care va favoriza legătura metal-metal va fi acela care va favoriza creșterea funcțiilor radiale ale acestor orbitale, adică creșterea energiei acestor orbitale în raport cu energia orbitalelor de legătură π a octaedrilor MX_6. Altfel spus, orbitalele t_{2g} trebuie să se proiecteze cît mai departe. Pe această bază se înțelege ușor importanța liganzilor oxid și iodură în complecși de tipul I. Ambii acești anioni sînt donori π puternic polarizabili, cum se vede din poziția lor în seria spectrochimică. Acești anioni tind să mărească energia orbitalelor t_{2g}, în complecșii metalelor de

tranziţie, facilitînd suprapunerea orbitalelor *d* în complecşii de tip I. În contrast, interacţii metal-metal sînt mult mai puţin importante în cloro- şi bromocomplecşi şi nu există în fluoro-complecşi.

Stările de oxidare inferioare furnizează legăturile metal-metal în complecşii de tip I. Astfel de legături sînt uşor de înţeles ţinînd seama de expansiunea orbitalelor *d*. Orbitalele *d* în cationi în stare de oxidare înaltă sînt prea mici pentru a permite interacţii cation-cation suficiente. Acelaşi efect se observă trecînd de la stînga la dreapta în lungul primei serii de tranziţie. În acest sens creşte sarcina nucleară pe cationi şi are lor contracţia orbitalelor *d*.

Tabelul 9.2

Tipuri de clusteri ai unor halogenuri metalice

Metal	Tip	Reprezentanţi	Derivat de la
Mo(II)	Hexameri	$[Mo_6X_8]X_4$; X=Cl, Br, I; $[Mo_6Cl_8](NO_3)_4$ $M^I_2[Mo_6Cl_8Cl_6]\cdot 6H_2O$; $M^I_2[Mo_6Cl_8(OH)_6]$ $M^I_2[Mo_6Cl_8I_6]$; M^I=Na, K, Rb, Cs; $H_2[Mo_6Cl_8Cl_6]\cdot 8H_2O$; $[Mo_6Cl_8(H_2O)_2Cl_4]\cdot 6H_2O$; $[Mo_6Cl_8(H_2O)_2Br_4]\cdot 4H_2O$; $[Mo_6Cl_8(H_2O)_2I_4]\cdot 10H_2O$; $[Mo_6Cl_8(H_2O)_2(OH)_4]\cdot 12H_2O$; $[Mo_6Cl_8(H_2O)_2(NO_2)_4]$	Dihalogenuri
W(II)	Hexameri	$[W_6X_8]X_4$; X=Cl, Br, I; $[W_6Cl_8](SO_4)_2$; $M^I_2[W_6Cl_8Cl_6]\cdot nH_2O$; M^I=Na, K; $H_2[W_6X_8X_6]\cdot nH_2O$	Dihalogenuri
Nb(II)	Hexameri nestoechiometrici	$[Nb_6Cl_{12}]Cl_2\cdot 7H_2O$; $[Nb_6Cl_{12}]Br_2\cdot 7H_2O$ $[Nb_6Cl_{12}](OH)_2\cdot 8H_2O$; $[Nb_6Br_{12}]^{2+}$	Dihalogenuri
Ta(II)	Hexameri nestoechiometrici	$[Ta_6Cl_{12}]Cl_2\cdot 7H_2O$; $[Ta_6Cl_{12}]Br_2\cdot 7H_2O$ $[Ta_6Cl_{12}](OH)_2\cdot 8H_2O$; $[Ta_6Br_{12}]^{2+}$	Dihalogenuri
Pd(II) Pt(II)	Hexameri	Pd_6Cl_{12}, Pt_6Cl_{12}	Dihalogenuri
Mo(III)	Dimeri Trimeri	$M^I_3(Mo_2Cl_9)$; M^I=Na, K, Rb, Cs $[Mo_3Cl_8]Cl$	Trihalogenuri
W(III)	Dimeri	$M^I_3[W_2Cl_9]$; $H_3[W_2Cl_9]$	Trihalogenuri
Tc(III)	Trimeri	$[Tc_3Cl_8]Cl$	Trihalogenuri
Re(III)	Trimeri	$M^I[Re_3X_{10}]$; $H[Re_3X_{10}]$; X=Cl, Br $M^I_2[Re_3X_{11}]$; $M^I_3[Re_3X_{12}]$; M^I=K, Rb, Cs	Trihalogenuri

Pentru un ion ca $Mo_6Cl_8^{4-}$, în care Mo_6^{12+} este un cluster care are douăsprezece perechi de electroni pentru legăturile din cușcă (fiecare Mo^{2+} are două perechi de electroni de valență), dacă $d_{x^2-y^2}$ sînt orbitalele moleculare ale cuștii necesare pentru acomodarea celor 12 electroni, atunci setul de orbitale d_{xy} este concentrat pe fețe și nu este surprinzător că numai opt ioni Cl^- se asociază cu Mo_6^{12+}. Poziția clorului este pe fețe unde perechile clorului se pot suprapune peste orbitalele moleculare libere d_{xy} ale molibdenului. Dimpotrivă, în cazul $Ta_6Cl_{12}^{2+}$ legăturile metal-metal sînt legături tricentrice asemănătoare cu cele din hidrurile superioare ale borului, plasate pe fețe. Rămîn deci 12 laturi care conțin orbitale libere în care atomii de clor cedează electronii σ. Rezultă compoziția și structura clusterului $Ta_6Cl_{12}^{2+}$. Cei doi clusteri sînt izoelectronici.

Dihalogenurile și unele acidosăruri ale Mo(II), W(II), Nb(II), Ta(II), Pd(II), Pt(II) formează *clusteri hexameri*, dintre care ai Nb(II) și Ta(II) sînt nestoechiometrici, iar trihalogenurile și mai ales acidosărurile Mo(III), Tc(III) și Re(III) sînt *clusteri trimeri*, iar cei ai Mo(III) și W(III) sînt *clusteri dimeri*. În majoritatea acestor combinații liganzii sînt clor, H_2O și OH^-, rar brom și mai rar iod. Clusterii formați de unele halogenuri metalice se observă în tabelul 9.2.

9.2. Clusteri binucleari

Au fost studiați foarte mult compușii binucleari: $(Re_2Cl_8)^{2-}$ și $(Mo_2Cl_8)^{2-}$. Sarea albastră de potasiu a ionului complex $(Re_2Cl_8)^{2-}$ cristalizează ca $K_2Re_2Cl_8 \cdot 2H_2O$. Structura sa [1] se observă în figura 9.2. Există o legătură Re—Re foarte scurtă. Configurația atomilor de clor este mascată.

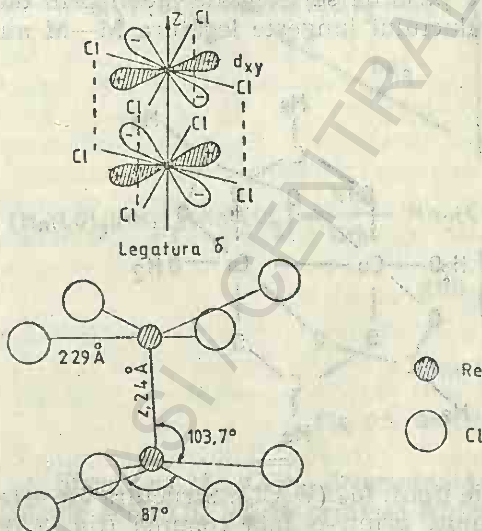


Fig. 9.2. Structura ionului $[Re_2Cl_8]^{2-}$.

C o t t o n [2] a considerat că fiecare atom metalic folosește patru orbitale p_z, p_y, $d_{x^2-y^2}$ și unele combinații ale lui d_{z^2} și s spre a forma legături cu cei patru atomi de clor, aranjate într-un pătrat plan. Ignorăm acum distorsiunea acestui plan ca și o legătură π, Re—Cl. Două orbitale ale fiecărui atom metalic d_{z^2} și p_z se consideră că formează orbitale hibride pentru a forma o legătură σ între cei doi atomi de reniu. Rămîn trei orbitale ale fiecărui atom de reniu, d_{zx}, d_{yz} și d_{xy}. Orbitalele d_{xz} și d_{yz} ale unui atom de reniu se suprapun peste orbitalele echivalente ale celuilalt atom spre a forma legături π.

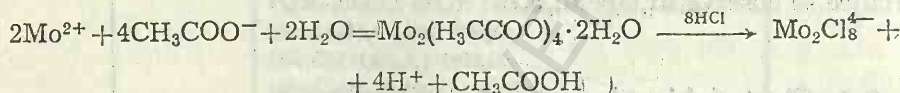
Tabelul 9.3

Relația ordin de legătură și distanța metal-metal

Cluster	Ordin de legătură	Distanța M-M [Å]
$[Nb_6X_{12}]^{2+}$	~2/3	~2,9
$[Ta_6Cl_{12}]^{2+}$	~2/3	~2,9
$[Mo_6Cl_8]^{4+}$	~1	~2,65
$[Re_3Cl_9]$	~2	~2,48
$[Re_2Cl_8]^{2-}$	~4	~2,24

În sfîrșit, fiecare din cele două orbitale d_{xy} la dispoziție se suprapun pentru a produce o legătură δ. Formarea legăturii δ depinde de poziția unităților $ReCl_4$ care pot fi *decalate* (nu se formează legătură δ) sau *eclipsate* (suprapuse) cînd legătura este maximă (fig. 9.2). Rezultă o legătură cuadruplă cu o tărie de circa 300—400 kcal/mol. Deși componenta δ poate fi cea mai slabă porțiune a legăturii, aceasta este componenta care dictează eclipsarea configurației. Deci legătura Re—Re constă dintr-o legătură σ, două π și una δ, cu ordinul de legătură 4, ceea ce explică scurtarea distanței Re—Re. În clusteri se poate face o corelație între ordinul de legătură și distanța interatomică [3]. Aceasta reiese din tabelul 9.3.

O metodă de preparare a $Mo_2Cl_8^{4-}$ rezultă din reacția:



$$2Mo^{2+} + 4CH_3COO^- + 2H_2O = Mo_2(H_3CCOO)_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{8HCl} Mo_2Cl_8^{4-} + $$
$$+ 4H^+ + CH_3COOH$$

Atomii de clor sînt mascați și distanțele M—M (2,14 Å) sînt mult mai mici decît în metal (2,73 Å). S-a recunoscut de multă vreme că este vorba de legături M—M cuadruple [4].

Schema discutată mai sus sugerează că există o orbitală d_{z^2} neocupată care poate fi utilizată pentru formarea unui aduct. Deci sînt de înțeles compuși ca $Mo_2(O_2CR)_4(Py)_2$, în care piridina se leagă de metal prin dubletul liber al azotului. Formarea aductului lungește legătura M—M numai foarte puțin.

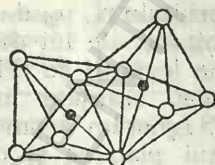


Fig. 9.3. Structura ionului $[W_2X_9]^{3-}$.

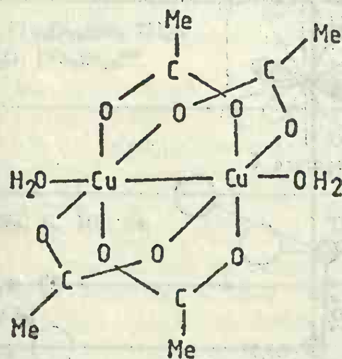


Fig. 9.4. Structura $[Cu(O_2CMe)_2 H_2O]_2$.

Se cunosc și clusteri dinucleari de tipul: $M_3^I(W_2Cl_9)$. Structura lor este constituită din doi octaedri WCl_6 uniți printr-o față comună (fig. 9.3). A fost preparat și acidul $H_3[W_2Cl_6]$ cu caracter puternic acid.

Se mai cunosc: $Cr_2Cl_9^{3-}$, $[Mo_2O_4(C_2O_4)_2]^{4+}$, $[Cr(MeCO_2)_2HO_2]$, $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$, $Tc_2Cl_8^{3-}$, $Mn_2(CO)_{10}$, $Tc_2(CO)_{10}$, $Re_2(CO)_{10}$, $[Mn_2(CO)_9]^{2-}$, $Ph_3SnMn(CO)_5$, $Fe_2(CO)_9$, $[Fe_2(CO)_8]^{2-}$, $[Os_2(CO)_8]^{2+}$, $[Fe(CO)_3S]_2$, $[Co_2(CN)_8]^{8-}$, $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$, $Co_2(CO)_8$, $[Co(CO)_4]_2^{2-}$, $[Ni_2(CN)_6]^{4-}$, $[Cu(O_2CMe)_2 \cdot H_2O]_2$ etc.

Structura [5] ultimului compus citat se observă în fig. 9.4. Distanța Cu—Cu, 2,64 Å, este puțin mai mare decît în cuprul metalic (2,55 Å). Moleculele de apă pot fi substituite cu alți liganzi. Monohidratul este antiferomagnetic. Susceptibilitatea magnetică trece printr-un maxim la 270°K. Interacția magnetică este puternic afectată de natura liganzilor atașați. Substituția anionilor acetat cu anioni mai puțin bazici, ca de exemplu cloro- și fluoroacetați determină creșterea momentului magnetic al sării de cupru, pe cînd substituția moleculelor de apă cu amine determină scăderea momentului magnetic.

S-a admis că legătura σ covalentă slabă între atomii de cupru rezultată din suprapunerea orbitalelor $3d_{x^2-y^2}$, astfel încît stabilitatea dimerului se atribuie punților de acetat.

Pentru a ne face o idee despre reacțiile pe care le poate da un cluster dimer se prezintă în figura 9.5 evoluția $Mn_2(CO)_{10}$. Cu această ocazie se poate constata marea diversitate a speciilor care rezultă.

Combinația $Mn_2(CO)_{10}$ a fost prima combinație la care studiile de structură au stabilit în mod sigur că cele două unități $Mn(CO)_5$ se leagă prin legătură metal-metal.

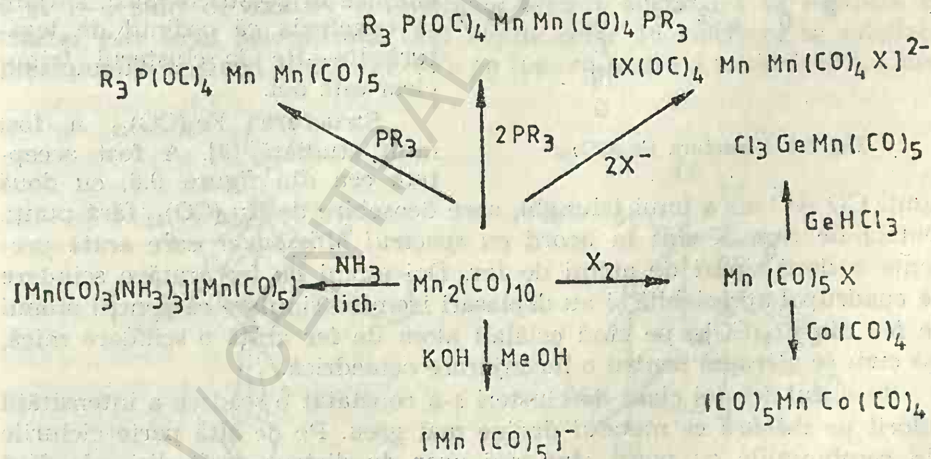
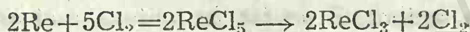


Fig. 9.5. Reacțiile $Mn_2(CO)_{10}$.

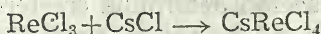
Structura $Mn_2(CO)_{10}$ determinată cu raze X constă din două piramide pătrate $Mn(CO)_5$ legate printr-o legătură metal-metal de 2,93 Å. Distanța experimentală este puțin mai mare decît cea prevăzută (2,86 Å) pentru o legătură Mn(0)—Mn(0) [6].

9.3. Clusteri trinucleari

Trei atomi pot forma lanțuri sau un aranjament triunghiular. Compușii reniului de formulă generală Re_3X_9, $Re_3X_{12}^{3-}$, $Re_3X_{11}^{2-}$, $Re_3X_{10}^{-}$ și $Re_3X_9L_3$ (X=Cl, Br) și cei de formulă $M_3X_8^{n+}$ (M=Nb, Ta; X=Cl, Br; n=0; M=Mo; X=Cl; n=4) sînt clusteri trinucleari. Pentru elementele *sp* triunghiul este mai puțin favorabil decît pentru elementele tranziționale. Au fost studiați sistematic $Re_3Cl_{12}^{3-}$ și $M_3(CO)_{12}$ (M=Fe, Ru, Os) [7]. O sare roșie intens, diamagnetică, de formulă $CsReCl_4$ se obține prin reacțiile:



$$2Re+5Cl_2=2ReCl_5 \longrightarrow 2ReCl_3+2Cl_2$$



$$ReCl_3+CsCl \longrightarrow CsReCl_4$$

S-a demonstrat cu raze X că nu există tetraedri $ReCl_4^-$ ci trimeri $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$. Distanța Re—Re este 2,48 Å în compusul triunghiular, puțin mai lungă decît în $[Re_2Cl_8]^{2-}$ (2,24 Å), însă mult mai scurtă decît legătura simplă în $(OC)_5Re—Re(CO)_5$ (3,2 Å). Se poate deci postula o dublă legătură între fiecare din cei trei atomi de reniu din $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$.

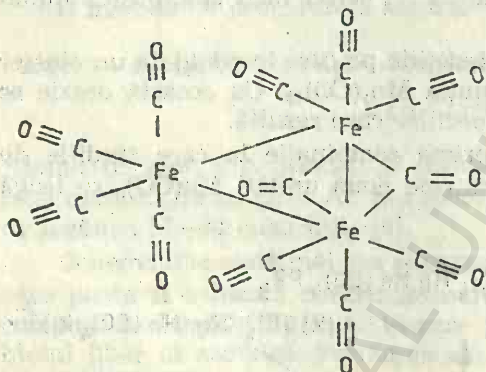


Fig. 9.6. Structura $Fe_3(CO)_{12}$.

Fergusson [8], trecînd în revistă teoriile privind legătura chimică în acești compuși, a ajuns la concluzia că ordinul de legătură Re—Re în clusterul trinuclear este doi.

Structura $Fe_3(CO)_{12}$ a fost mult studiată [9]. A fost acceptată cea din figura 9.6, cu două punți CO pe latura unui triunghi, spre deosebire de $Ru_3(CO)_{12}$ fără punți. Datele de raze X sînt în acord cu *spectrul Mössbauer* care arată prezența a două tipuri de atomi de fer. Doi atomi de fer arată o scindare de cuadrupol apreciabilă și au deplasări izomere similare ca pentru atomii de fer din $Fe_2(CO)_9$, pe cînd celălalt atom de fer arată o scindare mică, așa cum se așteaptă pentru o înconjurare octaedrică.

În cazul acestei clase de clusteri s-a constatat o scădere a intensității culorii pe măsură ce metalul devine mai greu. Pe de altă parte ciclurile din combinațiile cu punți sînt mai ușor de distrus decît din cele fără punți.

Se constată că pentru metale în stări inferioare de valență, clusterii triatomici sînt stabili dacă numărul total de electroni de valență ai metalului și liganzilor este $3\cdot16=48$ (tabelul 9.4). Numărul atomic efectiv 18 se obține dacă admitem două legături metal-metal. În ultimul caz sînt necesare alte explicații de orbitale moleculare. Principalii trimeri sînt:

Numărarea electronilor în clusteri

Compus	Structură	Electroni valenţă	Electroni/ atom metalic	Nr. leg. M—M/ atom
$Cr(CO)_6$	Octaedru	12+6=18	18	0
$Mn_2(CO)_{10}$	Octaedri (2) legaţi prin M—M	20+14=34	17	1
$Fe_3(CO)_{12}$	Fig. 9.6	24+24=48	16	2
$Co_4(CO)_{12}$	Tetraedri	24+36=60	15	3
$[Co_6(CO)_{14}]^{4-}$	Octaedru	28+54+4=86	14,33	—

$(Mo_3Cl_8)Cl$, $(Tc_3Cl_8)Cl$, $M^I(Re_3X_{10})$, $M^I_2(Re_3X_{11})$, $M^I_3(Re_3X_{12})$, Re_3Cl_9, $K_5(W_3Cl_{14})$, $(W_3Cl_{12})^{3+}$, $(Mo_3O_8)^{4-}$, $HRe_3(CO)_{14}$, $Fe_3(CO)_{12}$, $Os_3(CO)_{12}$, $Pt_3(CO)_4(PR_3)_3$ etc.

9.4. Clusteri tetranucleari

Încălzind $Fe(CO)_5$ cu diciclopentadienă se obţine $(\eta^5—C_5H_5)_2Fe_2\cdot(CO)_4$ care prin refluxare trece în clusterul tetraedric $[(\eta^5—C_5H_5)Fe(CO)]_4$. Prin voltametrie ciclică s-a demonstrat că acest cluster posedă patru (2+, 1+, 0 şi 1—) stări de oxidare reversibile. Aceasta sugerează că legătura în cluster este total delocalizată, deşi regula celor 18 electroni se satisface presupunînd legături simple Fe—Fe pe fiecare latură a tetraedrului. Clus-

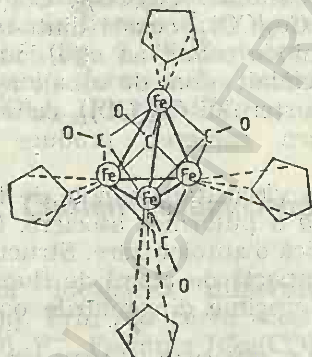


Fig. 9.7. Structura $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)]_4$.

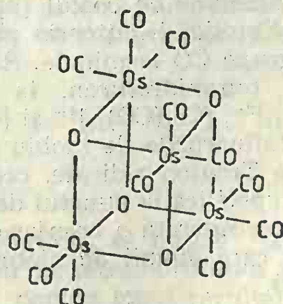


Fig. 9.8. Structura $Os_4O_4(CO)_{12}$.

terul a fost formulat [10] cu grupe CO triplu legate (fig. 9.7). Se ştie că o grupă CO are o frecvenţă de vibraţie cu atît mai mică cu cît este legată de mai mulţi atomi metalici. În acest caz s-a găsit frecvenţa de 1 620 cm^{-1}, una din cele mai joase.

Prin reacția bazelor cu carbonilii ferului rezultă anionii: $[Fe(CO)_4]^{2-}$, $[Fe_2(CO)_8]^{2-}$, $[Fe_3(CO)_{11}]^{2-}$ și $[Fe_4(CO)_{13}]^{2-}$.

Cobaltul, rodiul și iridiul formează clusteri tetraedrici de tipul $M_4(CO)_{12}$. Culoarea lor scade cu creșterea masei atomice a metalului. Pe cînd în clusterii de cobalt și rodiu există opt grupe terminale și patru în

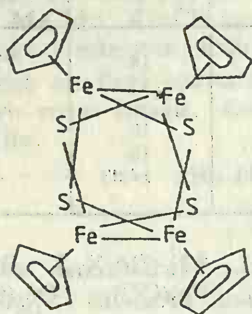


Fig. 9.9. Structura $[\pi\text{-}C_5H_5FeS]_4$.

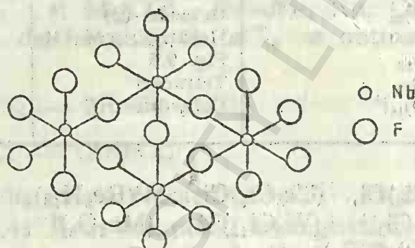


Fig. 9.10. Structura tetramerului $(NbF_5)_4$.

punte, în clusterul de iridiu toate grupele CO sînt terminale. Spectrul infraroșu este în acord cu o structură fără punți ale grupelor CO [11].

$Os_4O_4(CO)_{12}$ formează o cușcă cubică (fig. 9.8). Se obține prin tratarea OsO_4 cu CO sub presiune. Un alt tetramer al ferului cu punți de sulf este $(\pi\text{-}C_5H_5FeS)_4$, preparat prin tratarea $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ cu sulf. Acest compus negru se găsește în două forme: ortorombică și monoclinică. Structura sa constă din tetraedri alungiți (fig. 9.9) din atomi de fer cu atomi de sulf pe fiecare față și o grupă ciclopentadienil la fiecare atom de fer. Distanța Fe—Fe este de 2,62—2,65 Å.

Se cunosc următorii carbonili ai cobaltului: $Co_2(CO)_8$, $Co_4(CO)_{12}$ și $Co_6(CO)_{16}$. Studiul cu raze X a arătat că $Co_4(CO)_{12}$ constă dintr-un tetraedru al atomilor de cobalt [9]. Trei atomi de cobalt au cîte două grupe terminale și sînt legați prin punți CO. Celălalt atom de cobalt este legat de trei grupe CO terminale. Reducerea clusterului $Co_4(CO)_{12}$ cu sodiu sau litiu în tetrahidrofuran, la temperatura camerei, produce anionii $[Co_6(CO)_{15}]^{2-}$, $[Co_6(CO)_{14}]^{4-}$ și $[Co(CO)_4]^{-}$.

Pentafluorurile de niobiu și tantal au vîscozități, puncte de topire și constante Trouton ridicate, ceea ce indică o puternică asociere. Conductivitatea specifică la punctul de topire indică o autoionizare. Structura [12] poate fi considerată o aranjare cubică compactă de atomi de fluor deformată, în care atomii de niobiu ocupă o cincime din golurile octaedrice (fig. 9.10).

Se mai cunosc $(Mo_4X_{16})^{6-}$ (X=Cl, Br, I), $[Pt(CH_3)_4]_4$, $[(CH_3)_2Au(OH)]_4$. În tetrametilplatină — $Pt(CH_3)_4$ atomii de platină se găsesc în patru din cele opt vîrfuri ale unui cub în mod alternativ, iar în celelalte patru se găsesc patru grupe metilice fără ca doi atomi metalici sau două grupe metil să ocupe aceeași muchie. Această combinație este deficitară în electroni. Se stabilesc legături tetracentrice. Fiecare din cele patru grupe CH_3 este legată identic de atomul de platină. În orbitalele tetracentrice rezultate, electronii aparțin concomitent la patru nuclee atomice. O struc-

tură similară are și derivatul clorurat al tetrametilplatinei $[Pt(CH_3)_3Cl]_4$. Se cunoaște și tetramerul $[Pt(Ph_3P)]_4$.

9.5. Clusteri pentanucleari

Nichelul formează clusteri pentanucleari. Astfel $[Ni_5(CO)_9 \cdot (\mu_2\text{-}CO)_3]^{2-}$ are o structură C_{3v} care constă dintr-o biprismă trigonală cu trei grupe CO

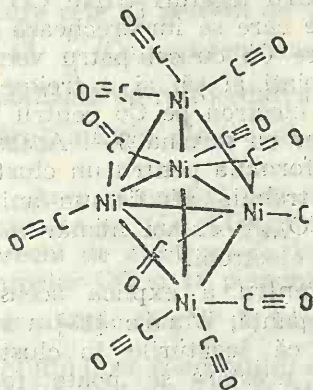


Fig. 9.11. Structura $[Ni_5(CO)_9(\mu_2\text{-}CO)_3]^{2-}$.

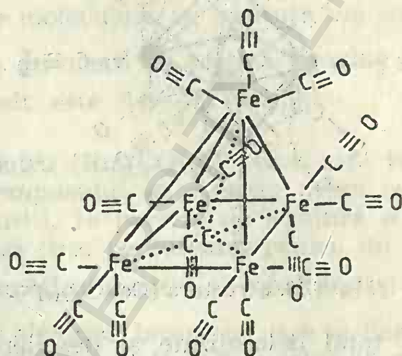


Fig. 9.12. Structura $Fe_5(CO)_{15}C$.

în punte, în planul ecuatorial (fig. 9.11). Prin reducerea $Ni(CO)_4$ în condiții energice se obțin anionii $[Ni_2(CO)_6]^{2-}$, $[Ni_4(CO)_9]^{2-}$ și $[Ni_5(CO)_9]^{2-}$.

La tratarea $Fe_3(CO)_{12}$ cu metilfenilacetilenă se obține $Fe_5(CO)_{15}C$. Structura acestui compus negru diamagnetic constă dintr-o piramidă aproximativ echilaterală tetragonală a atomilor de fer cu cîte trei grupe CO coordinate la fiecare atom de fer. Un atom de carbon se găsește sub centrul bazei (fig. 9.12). Distanța Fe—Fe este 2,59—2,67Å. Există clusteri pentaatomici formați din atomi diferiți, de exemplu $Pt_3Sn_2Cl_6(C_8H_{12})_3$, $Sn[Fe(CO)_4]_4$, $(Ph_4)_2Re_3Cl_{11}$.

9.6. Clusteri hexanucleari

Prin încălzirea dimerului roșu $Co_2(CO)_8$ se obține tetramerul $Co_4(CO)_{12}$. Prin reducerea acestuia cu sodiu în tetrahidrofuran se obține $[Co_6(CO)_{15}]^{2-}$. Formula $[Co_6(CO)_6(\mu_3CO)_8]^{4-}$ pentru ionul rezultat fie prin reducerea tetramerului anterior, fie prin reducerea anionului anterior, scoate în evidență modul în care sînt legate grupele CO (fig. 9.13).

Clusterii triatomici se pot caracteriza prin 48 de electroni de valență și legăturile prin perechi de electroni localizate între atomii de metal. În hexamerul $[Co_6(CO)_{14}]^{4-}$ atomii metalici contribuie împreună cu grupele CO și sarcinile ionului cu 86 electroni. Dacă ar fi posibilă o descriere a

legăturii prin laturi a acestui compus, ca și pentru $[\eta^5—C_5H_5Fe(CO)]_4$ sau $Co_4(CO)_{12}$, ar fi necesari numai 84 electroni. Necesitatea celor 84 electroni se obține astfel. Dacă fiecare Co trebuie să aibă 18 electroni ca număr atomic efectiv și dacă legătura prin laturi există, atunci la 9 electroni ai fiecărui Co trebuie să se adauge 4 electroni de la legăturile M-M ale vecinilor cei mai apropiați, 2 electroni de la o legătură a grupei terminale CO, $2\frac{2}{3}$ electroni de la patru legături triple CO în punte care se împerechează cu fiecare Co cu cei patru vecini apropiați ai săi și o treime a unui electron pe Co pentru un cluster cu sarcina 2—. Aceasta este formula pentru un cluster care trebuie să fie un anion $Co_6(CO)_{14}^{2-}$ cu un număr total de 84 electroni.

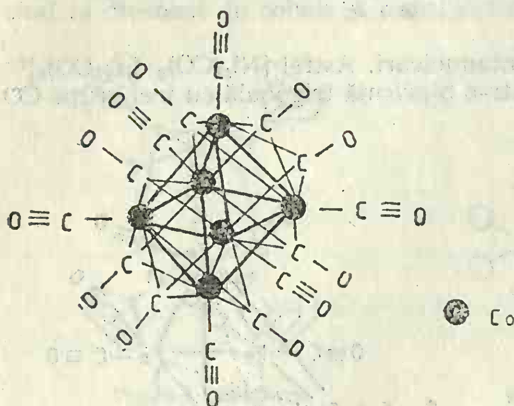


Fig. 9.13. Structura $[Co_6(CO)_{14}]^{4-}$.

Pentru a explica această discrepanță, W a d e [13] a sugerat că legăturile în cluster sînt total delocalizate și descrierea legăturii acestora se poate face formal, analog cu compușii boranilor de stoechiometrie echivalentă. În acest caz clusterul $[Co_6(CO)_{14}]^{4-}$, sau cel scris alternativ $[(CoCO)_6(CO)_8]^{4-}$ este echivalent cu $[(BH)_6]^{2-}$ pentru care diagrama de orbitale moleculare se observă în fig. 9.14. Se observă orbitalele atomice

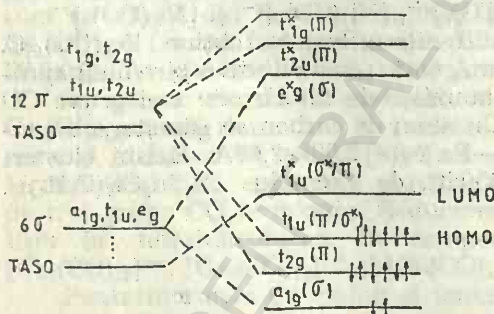


Fig. 9.14. Orbitale moleculare pentru $(BH)_6^{2-}$.

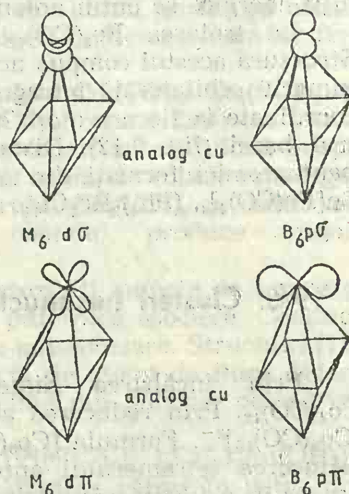


Fig. 9.15. Analogia orbitalelor Co_6 cu cele ale B_6.

simetrice terminale (TASO), orbitala moleculară neocupată cu energia cea mai mică (LUMO) și orbitala ocupată cu energia cea mai mare (HOMO). O schemă asemănătoare se poate considera și pentru clusterul de cobalt, admițînd că orbitalele atomice *dσ* ale atomilor de cobalt sînt analoge cu

orbitalele atomice hibride ale atomilor de bor și că orbitalele atomice $d\pi$ ale atomilor de cobalt înlocuiesc orbitalele $p\pi$ ale atomilor de bor. Această asemănare rezultă din figura 9.15. În ambii compuși $(BH)_6^{2-}$ și $[Co_6(CO)_{14}]^{4-}$ legăturile din clusterul M_6 sînt descrise de șapte orbitale moleculare puternic legate $(a_{1g}(\sigma)+t_{2g}(\pi)t_{1u}(\pi))$ și nu de 12 cum se cere într-o descriere a legăturilor prin laturi. Legătura celor 14 liganzi CO implică faptul că în diagrama de mai sus stabilizarea celor 14 perechi de electroni să aibă loc în orbitalele moleculare σ ale grupelor CO de simetrie terminală. Astfel legătura în M_6 și CO ia în considerare 21 (14+7) dintre cele 43 perechi de valență asociate cu cușca. Perechile care rămîn, 22 $(3\cdot\frac{2}{3}$ /Co), aparent umplu orbitalele moleculare de legătură ale cuștii stabilizată de retrocedarea cușcă-CO(π). În acord cu această imagine numărul atomic efectiv al fiecărui cobalt este $14\cdot\frac{1}{3}$ (1=86/6).

Aceeași analiză este adevărată pentru $[Ru_6(CO)_{18}]^{2-}$ care este izoelectronic cu $[Co_6(CO)_{14}]^{4-}$. În cazul compusului cu ruteniu avem șapte perechi de electroni de legătură ale cuștii, 18 perechi de legătură σ ale grupelor CO și 18 perechi de nelegătură (trei pe ruteniu) pentru un număr atomic efectiv de $14\cdot\frac{1}{3}$. În cazul ambilor clusteri ai cobaltului și ruteniului lipsa conceptului de pereche de electroni bicentrici care să dea socoteală de legăturile M–M determină abaterea de la regula celor 18 electroni. Discrepanța dintre prezicerile regulii celor 18 electroni și mărimea numărului de electroni calculat crește la o deficiență de $3\cdot\frac{2}{3}$ electroni pe metal, nu de 1/3 cum sugerează procedeul de socotire cu legături pe laturi.

Metalele grele din stînga seriei metalelor de tranziție formează halogenuri complexe binucleare. Aceleași metale formează clusteri mari. Doi din cei mai bine cunoscuți sînt cei ce se bazează pe octaedri: $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ și $[M_6X_{12}]^{n+}$ (M=Nb, Ta; X=F, Cl, I; n=2, 3, 4).

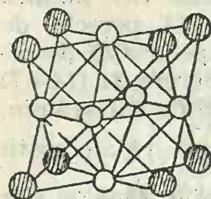
Aceștia prezintă probleme privind descrierea legăturii lor. Dacă ionii de halogeni se îndepărtează din cluster, rămîne un nucleu de tipul Mo_6^{12+} sau Nb_6^{14+}. În cazul Mo_6^{12+} clusterul este compus din Mo^{2+}, ca și în $[Mo_2Cl_8]^{4-}$ care a fost discutat anterior (fig. 9.16). Aceasta înseamnă că există 6·4=24 electroni disponibili pentru legăturile din cluster în Mo_6^{12+}. Dacă toate cele 12 perechi ocupă orbitalele moleculare de legătură, există o pereche de electroni pentru fiecare pereche Mo—Mo. Fiecare molibden trebuie să fie considerat legat cu cei patru vecini cei mai apropiați ai săi prin două legături de doi electroni localizate.

În nucleul Nb_6^{14+} însă, există 6·5—14=16 electroni sau numai 8 perechi pentru legăturile din cluster. Ca și în $[Co_6(CO)_{14}]^{4-}$, există o deficiență de electroni.

O descriere cu legături pe laturi nu este adecvată.

O aproximare mai detaliată a legăturii în clusterii M_6 (Fig. 9.17), ca de exemplu $[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$, se prezintă în cele ce urmează. Diagrama de orbitale moleculare pentru un cluster M_6 se poate formula scriind orbitalele moleculare, ținînd seamă de simetria orbitalelor atomice terminale (TASO) pentru un caz EX_6. Deci fiecare atom metalic posedă orbitale atomice

$d\sigma$ (d_{z^2}) îndreptat spre centrul octaedrului. Aceste șase orbitale atomice $d\sigma$ dau șase TASO de simetrie a_{1g}, t_{1u} și e_g. Funcțiile respective se prezintă în tabelul 9.5. Numărînd interacțiile între cei mai apropiați și cei încrucișați, se determină ușor că a_{1g} este singura și cea mai puternică orbitală moleculară de legătură din set.



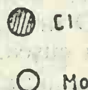
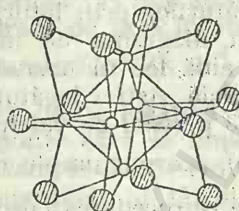


Fig. 9.16. Structura $Mo_6Cl_8^{4+}$.



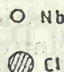
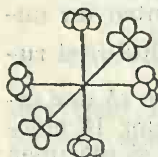


Fig. 9.17. Structura $Nb_6Cl_{12}^{2+}$.

Într-un mod analog orbitalele atomice $d\pi$ ale metalului (d_{xz}, d_{yz}) se comportă ca și orbitalele atomice $p\pi$ din cazul EX_6. Se găsește că orbi-



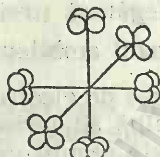


Fig. 9.18. Orientarea standard a orbitalelor $d_{x^2-y^2}$ și d_{xy}.

talele TASO au simetria t_{1g}, t_{2g}, t_{1u} și t_{2u}. Dintre acestea t_{1u} și t_{2g} sînt de legătură, iar t_{2u} și t_{1g} de antilegătură. Pînă în acest moment avem orbitale moleculare de legătură a_{1g}^{σ}, t_{2g}^{π} și t_{1u}^{π}, pe cînd orbitalele moleculare de antilegătură sînt e_g^{σ}, t_{1u}^{σ}, t_{1g}^{π} și t_{2u}^{π}, exact ca în cazul $(BH)_6^{2-}$ din figura 9.14.

Pentru un cluster M_6 există orbitale atomice $d\delta$ ($d_{x^2-y^2}$, d_{xy}) pe vîrful fiecărui metal. Pornind de la o orientare standard ca în fig. 9.18, cele șase orbitale TASO în fiecare caz rezultă din combinațiile liniare identice date mai sus pentru orbitalele TASO $d\sigma$. Simetriile acestor orbitale TASO se determină prin inspecție în acord cu fazele ecuațiilor $d\sigma$ de mai sus. Rezultatele sînt:

	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}
(1+2+3+4—5—6) (1—2+3—4)	e_g (4 interacțiuni de legătură)	e_u (4 interacțiuni de antilegătură)
(1+2+3+4+5+6)	a_{2g} (12 interacțiuni de antilegătură)	a_{2u} (12 interacțiuni de legătură)
(1—3) (2—4) (5—6)	t_{2u} (interacțiuni de nelegătură)	t_{2g} (interacțiuni de nelegătură)

Tabelul 9.5

Orbitalele TASO

TASO	Combinaţia liniară
a_{1g}	$d\sigma_1+d\sigma_2+d\sigma_3+d\sigma_4+$ $+d\sigma_5+d\sigma_6$
t_{1u}	$d\sigma_1-d\sigma_3$, $d\sigma_2-d\sigma_4$, $d\sigma_5-d\sigma_6$
e_g	$d\sigma_1+d\sigma_2+d\sigma_3+d\sigma_4-$ $-d\sigma_5-d\sigma_6$ $d\sigma_1-d\sigma_2+d\sigma_3-d\sigma_4$

Tabelul 9.6

Orbitale TASO pentru M_6

Tip	$d\sigma$	$d\pi$	$d\delta$	
			$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}
Antilegătură	t_{1u} e_g	t_{2u} t_{1g}	a_{2g}	e_u
Nelegătură	—	—	t_{2u}	t_{2g}
Legătură	a_{1g}	t_{1u} t_{2g}	e_g	a_{2u}

Dacă se construieşte o schiţă TASO pentru orbitalele moleculare d şi apoi se numără interacţiile de legătură şi de antilegătură între vecinii cei mai apropiaţi, se găsesc rezultatele date mai sus în paranteză. Deci există 10 TASO care sînt legături ale clusterului (cu trei în plus decît pentru $(BH)_6^{2-}$) şi şase care sînt de nelegătură, cele 14 care rămîn fiind de antilegătură. Un rezumat este prezentat în tabelul 9.6.

Pentru o moleculă ca $Mo_6Cl_8^{4+}$, unde clusterul Mo_6^{12+} are 12 perechi pentru legăturile din cuşcă (fiecare Mo^{2+} are două perechi de electroni de valenţă), trebuie ocupate cele 12 orbitale moleculare. Aceasta sugerează configuraţia $(a_{1g}^{\sigma})^2$ $(t_{1u}^{\pi})^6$ $(t_{2g}^{\pi})^6$ $(e_g^{\delta})^4$ $(t_{2u}^{\delta})^6$. Este important de notat că orbitalele cuştii $d_{x^2-y^2}$ sînt solicitate pentru a se acomoda cele 12 perechi şi nu setul d_{xy}. Fiindcă aceste orbitale sînt concentrate pe laturile octaedrului, pe cînd d_{xy} sînt concentrate pe feţe, nu este surprinzător că numai opt ioni Cl^- se asociază cu clusterul Mo_6^{12+} şi aceşti ioni sînt localizaţi pe feţe, unde perechile de electroni ale Cl^- pot să se suprapună peste orbitalele libere d_{xy}.

Pentru clusterul derivat de la Nb_6^{14+}, cu numai opt perechi de electroni pe cuşcă, cele opt perechi se acomodează în configuraţia $(a_{1g}^{\sigma})^2$ $(t_{1u}^{\pi})^6$ $(t_{2g}^{\pi})^6(a_{2u}^{\delta})^2$, unde se utilizează setul d_{xy} (concentrat pe cele opt feţe ale octaedrului) care este folosit pentru legăturile clusterului, orbitalele $d_{x^2-y^2}$ (concentrate pe cele 12 laturi) sînt libere şi sînt la dispoziţie pentru ionii Cl^-. În consecinţă, clusterul Nb_6^{14+} este asociat cu 12 ioni Cl într-un cluster cu compoziţie $Nb_6Cl_{12}^{2+}$. Ionii clor sînt ataşaţi în acest caz la laturi.

Clusterul $[Co_6(CO)_{14}]^{4-}$ (reprezentat ca $[(CoCO)_6(CO)_8]^{4-}$) este analog cu $Mo_6Cl_8^{4+}$, în sensul că opt liganzi CO sînt coordinaţi pe opt feţe ale octaedrului. În acord cu aceasta orbitalele $d_{x^2-y^2}$ sînt implicate în legăturile clusterului Co_6^{4-}. Există posibilitatea ca 12 perechi de electroni să se plaseze în orbitalele de legătură şi nelegătură de tip a_{1g}^{σ}, t_{1u}^{π}, t_{2g}^{π}, e_g^{δ}, t_{2u}^{δ}. Deoarece Co_6^{4-} trebuie să plaseze 29 perechi de electroni ($4\cdot\frac{1}{2}$ perechi de la fiecare atom de cobalt şi 4 pentru sarcină) şi numai 12 perechi pot fi primite în orbitalele de legătură şi nelegătură, trebuie ca 17 perechi să fie acomodate în orbitale de antilegătură. Acest fapt este dezastruos pentru

stabilitatea clusterului. Două aspecte ale $[Co_6(CO)_{14}]^{4-}$ care nu operează în complecșii cu clorul discutate mai sus salvează lucrurile. Orbitalele $4s$ și $4p$ TASO ale clusterului Co_6^{4-} se găsesc mult mai apropiate energetic de orbitalele TASO $3d$ decît în cazul Mo_6^{12+} și Nb_6^{14+} și se amestecă cu cei mai puternici. Acest amestec conferă caracter de legătură orbitalelor TASO $3d$ spre a compensa natura lor de antilegătură. În al doilea rînd, prezența unor puternici acceptori π (liganzi CO) servește de a stabiliza mai mult perechile de antilegătură ale cuștii prin înzestrarea lor cu un caracter de legătură Co—Co și delocalizarea lor din cușcă.

Un comentariu complet similar se poate face pentru cușca Ru_6^{2-} cu 25 perechi ale clusterului în compusul $[Ru_6(CO)_{18}]^{2-}$ (scris ca $[Ru(CO)_3]_6^{2-}$).

Cotton și Hass [14] au explicat legătura chimică într-o serie de clusteri [15].

Bibliografie

1. COTTON F. A., HARRIS C. B.; *Inorg. Chem.*, **6**, 924 (1967)
2. COTTON F. A.; *Quart. Revs.*, 416 (1966)
3. COTTON F. A.; *Inorg. Chem.*, **4**, 335 (1965)
4. BAIRD M. C.; *Metal-Metal Bonds in Transition Metal Compounds* in „Progress in Inorganic Chemistry", 9, Interscience, New York (1968)
5. NIEKERTVAN J. N., SCHOENING F. R. L.; *Acta Cryst.*, **6**, 227 (1953)
6. DAHL L. F., RUNDLE R. E.; *Acta Cryst.*, **16**, 419 (1963)
7. BERTRAND J. A., COTTON F. A., DOLLASE W. A.; *Inorg. Chem.*, **2**, 1166 (1968)
8. FERGUSSON J. E.; *Coord. Chem. Rev.*, **1**, 464 (1966)
9. WEI C. H., DAHL H. L. F.; *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1821 (1966)
10. KING R. B.; *Inorg. Chem.*, **5**, 2227 (1966)
11. COREY E. R., DAHL L. F.; *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2203 (1961)
12. EDWARDS A. J.; *J. Chem. Soc.*, 3714 (1964)
13. WADE K.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **18**, 1 (1976)
14. COTTON F. A., HAAS T. E.; *Inorg. Chem.*, **10**, 3 (1964)
15. JOHNSON B. F. G.; *Transition Metal Chemistry*, in „Comprehensive Inorganic Chemistry", J. C. Bailar Jr. (ed.) Pergamon Press Oxford (1973)

10 Structura compuşilor de incluziune

10.1. Caracterizare generală

Compuşii de incluziune [1] se pot clasifica după distribuţia moleculelor musafir în reţeaua formată de speciile gazdă. Moleculele musafir pot fi incluse în cavităţi izolate, în canale paralele, între lanţuri paralele, între pături şi în canale tridimensionale (tabelul 10.1).

În principiu nici o clasă dintre aceşti compuşi nu trebuie să fie stoechiometrică. Nu este necesar ca toate golurile din structura gazdă să fie ocupate de specii musafir spre a se obţine un compus stabil. Legătura chimică între cavitate şi molecula musafir, puţin cunoscută, poate fi *covalentă, ionică, metalică, de hidrogen* sau *van der Waals*.

În reţelele tridimensionale, cavităţile pot avea aspectul unor poliedre. Există numai cinci poliedre cu care se poate umple întregul spaţiu prin conexiunea unui poliedru cu altele, în acelaşi mod şi cu aceeaşi orientare: *cubul, prisma hexagonală, dodecaedrul rombic, dodecaedrul alungit* şi *cubo-octaedrul* (fig. 10.1). O combinare a diferitelor poliedre, ca de exemplu cubul trunchiat şi octaedrii pot umple spaţiul (fig. 10.2). Au mai fost luate în considerare şi alte poliedre, ca poliedrele archimedeene etc., care vor fi prezentate în cazul unor exemple tipice.

Tabelul 10.1

Clasificarea structurală a compuşilor de incluziune

Molecule musafir	Reţea gazdă
În cavităţi izolate	Clatraţi
În canale paralele	Feldspatoizi Scapoliţi Cancriniţi Argile fibroase
Între lanţuri paralele	Polifosfaţi Mercuriamidosulfonaţi
Între pături	Montmorilloniţi Săruri bazice $Ni(CN)_2 \cdot NH_3$, MoS_2, WS_2 Oxizi grafitici, Trititanaţi
În canale tridimensionale	Zeoliţi

Cînd poliedrele sînt mari (de exemplu cubo-octaedri, dodecaedri, tetradecaedri etc.) există volume mari libere în interiorul acestor poliedre. Aceste cavităţi pot fi ocupate cu specii moleculare ca musafir, pe cînd

poliedrele legate între ele formează o rețea gazdă. Poliedrele mari, de exemplu în zeoliți, sînt legate prin fețe comune la două poliedre. Fețele au diametre mari care permit migrarea moleculelor musafir dintr-un poliedru în altul.

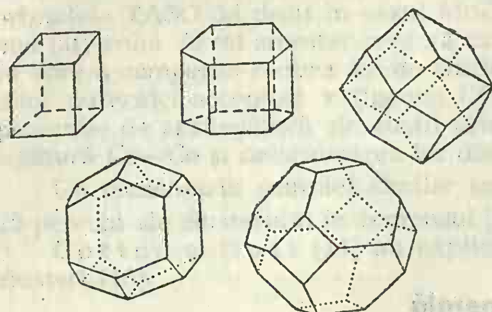


Fig. 10.1. Poliedrele lui Fedorov.

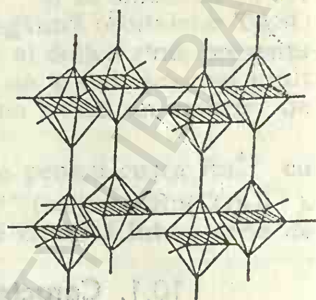


Fig. 10.2. Combinarea cubului trunchiat cu octaedri.

În acest caz rezultă o rețea tridimensională care conține o rețea tridimensională de canale. În alte cazuri musafirii sînt localizați, nu are loc difuziunea lor datorită dimensiunilor mici ale fețelor poliedrelor.

10.2. Molecule musafir în cavități izolate

Cel mai simplu clatrat este ilustrat de structura hidratului $HPF_6 \cdot 6H_2O$. În acest cristal moleculele H_2O sînt situate în vîrfurile unui octaedru trunchiat de tip Fedorov. Moleculele de apă sînt legate prin legături de hidrogen după fiecare latură a poliedrului. Distanța între doi atomi de oxigen este 2,72 Å. Ionii PF_6^- ocupă centrul fiecărui octaedru trunchiat. Una din cele patru legături de hidrogen tetraedrice face parte din octaedrul trunchiat vecin (fig. 10.3). Octaedrii trunchiați, formează o rețea cubică centrată. Deci, în vîrfurile și centrul cubului se găsesc ioni PF_6^-.

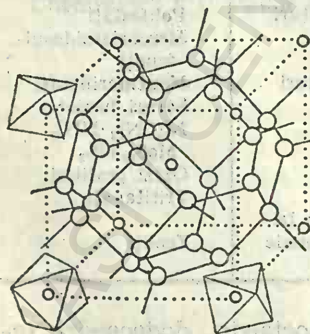


Fig. 10.3. Structura cristalină a $HPF_6 \cdot 6H_2O$.

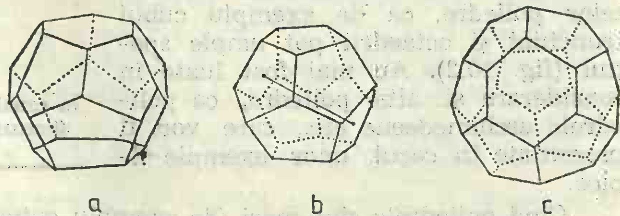


Fig. 10.4. Poliedre în hidrați.

Primul hidrat cunoscut al unui gaz a fost cel al clorului. A fost descoperit de D a v y, în 1811. F a r a d a y l-a analizat în 1823 și l-a formulat $Cl_2 \cdot 10H_2O$. R o o z e b o o m, în 1884, l-a formulat astfel $Cl_2 \cdot 8H_2O$. Lucrările ulterioare au dus la formula $Cl_2 \cdot 6H_2O$. Aplicarea *metodei lui Schreinmaker* (metoda reziduului umed) de către A l l e n [2] furnizează formula $Cl_2 \cdot 7{,}27H_2O$. Aceasta înseamnă că hidratul respectiv poate fi privit ca un compus nestoechiometric deoarece cel stoechiometric ar trebui să aibă formula $Cl_2 \cdot 7 \cdot \frac{2}{3} H_2O$ ($Cl_2 \cdot 7{,}67H_2O$).

Astăzi se cunoaște un număr mare de hidrați ai gazelor. Toți acești hidrați pot fi descriși de două structuri (von Stackelberg și Müller [3]). În fiecare structură dodecaedrul pentagonal este o unitate esențială (fig. 10.4, *b*). Acest poliedru este compus din 20 molecule de apă. Fiecare atom de oxigen se găsește în unul din cele 20 vîrfuri și hidrogenul către patru alți oxigeni, trei în același poliedru și al patrulea aparținînd altui poliedru vecin. Legăturile de hidrogen sînt distribuite aproape tetraedric, între oxigeni. Cele 30 de legături ale dodecaedrului constau din legături de hidrogen de circa 2,8 Å. Din cauză că poliedrul are o axă de simetrie de ordinul 5 prin centrul fiecărei fețe a dodecaedrului, acesta nu se poate lega numai cu el însuși spre a umple spațiul. Ele se asociază cu tetradecaedrii (fig. 10.4, *a*) care sînt formați din 12 fețe pentagonale și două fețe hexagonale, formînd hidrați de tipul I și hexadecaedri cu 12 fețe pentagonale și patru fețe hexagonale (fig. 10.4, *c*) formînd structuri de tipul II.

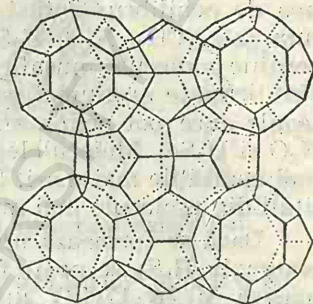


Fig. 10.5. Aranjarea dodecaedrilor în structura de tip I.

Tipul I de clatrați se observă în figura 10.5. În acest tip dodecaedrii sînt centrați în opt vîrfuri și în centrul unității celulare cubice. Cei din vîrfurile cubului sînt legați de vîrfurile dodecaedrilor adiacenți prin două legături de hidrogen adiționale spre a forma cicluri hexagonale de molecule de apă aparținînd la tetradecaedri. Dodecaedrul central este atașat la toate vîrfurile dodecaedrilor prin legături de hidrogen separate și, de asemenea, la două molecule de apă ale hexagonului adăugat.

Există două cavități dodecaedrice (5,2 Å) și șase tetradecaedrice (5,9 Å) în fiecare celulă unitară care conține 46 molecule de apă. Volumul unui dodecaedru este circa 169 Å și al unui tetradecaedru circa 216 Å. Sînt necesare 24 molecule de apă pentru un tetradecaedru. Dacă molecula musafir A ocupă cavitățile existente (mari și mici) compoziția limită va fi: $M.5 \cdot \frac{3}{4} H_2O$ ($M.5{,}75H_2O$). În acest caz M poate fi: Ar, Xe, CH_4, C_2H_6, CO_2, SO_2, CH_3Cl etc. Dacă sînt ocupate numai cele mai mari cavități, compoziția va fi $M.7 \cdot \frac{2}{3} H_2O$ ($M.7{,}67H_2O$).

În hidrații de tip II există 136 molecule de apă pe unitatea celulară, care constă din 16 dodecaedri și opt hexadecaedri goale. Cînd sînt ocupate numai golurile mai mari, compoziția limită pentru musafirul M este $M.17H_2O$. Astfel de molecule sînt C_2H_5Cl, CH_3I, $CHCl_3$.

Hidraţii de tip I şi II sînt formaţi între apă şi specii cu care ea este puţin compatibilă, ca de exemplu cloroform, clorură şi bromură de metilen, hidrocarburi alifatice, gaze inerte grele. Există specii uşor solubile în apă care formează hidraţi, ca acetona, etilenoxidul şi tetrahidrofuranul. Nu se formează hidraţi cu specii care pot forma legături puternice de hidrogen (halogenuri ale halogenilor, amoniac, acizi organici), probabil din cauza interacţiilor specifice care perturbă structura închisă a apei de reţea gazdă. Sărurile solubile anorganice nu formează hidraţi, deşi hidraţi ai gheţii se cunosc cu săruri de alchilamoniu, sulfoniu sau fosfoniu.

Formarea tipului I sau II depinde de dimensiunile musafirului. Dimensiunile celulei unitare variază cu dimensiunile musafirului şi presiunea de echilibru. Totuşi relaţiile nu sînt clare deoarece molecule cu volum mic (CO_2, N_2O, H_2S) au unitatea celulară mai mare decît cea care conţine molecule musafir mari (Cl_2, Br_2, CH_3Cl, Xe). În unele cazuri (Br_2) sînt ocupate nu numai golurile mici, ci chiar unele mai mari. Există molecule care pot ocupa ambele tipuri de goluri (Ar, CH_4, PH_3, H_2S, CO_2, N_2O şi H_2Se). Moleculele SO_2, Cl_2, Br_2, CHF_3 pot ocupa în primul rînd numai cavităţile mai mari. Urmează că hidraţii SO_2 şi Br_2 pot include şi cantităţi din molecule mai mici.

Dacă se formează un hidrat de tip II în prezenţa unei molecule mici (exemplu H_2S), se poate forma uşor un hidrat dublu cu compoziţia aproximativă $M \cdot 2N \cdot 17H_2O$, unde M înseamnă musafirul mare şi N molecula mică (N=COS, CS_2, CCl_4). Ocuparea ambelor tipuri de goluri stabilizează foarte mult reţeaua. Stabilizarea este posibilă cînd în locul H_2S intră molecule din „gaze ajutătoare“ ca H_2, O_2, N_2, Ar, CO_2 etc. Temperatura de descompunere a acestora devine mai mare. Astfel, temperatura de descompunere a hidratului tetraclorurii de carbon, cu Ar ca gaz ajutător, este —1,6°C, cu Kr este 11,3°C şi cu Xe este 13,7°C.

Un rol deosebit în posibilitatea de formare şi a tipului de hidrat îl are forma şi volumul speciilor [4].

Feldspatoizii includ un număr de complecşi în care moleculele musafir sînt săruri.

Scapoliţii şi nosean-sodaliţii sînt aluminosilicaţi tridimensionali care poartă sarcini negative. În interstiţiile şi cavităţile reţelei ia loc un număr suficient de cationi care neutralizează sarcina negativă a acesteia. Spre a avea suficient spaţiu în interstiţii şi cavităţi pentru moleculele de săruri, reţeaua trebuie să fie cu structură deschisă. Din clasa scapoliţilor citām *mariolitul* — $3(NaAlSi_3O_8)NaCl$ şi *meionitul* — $3(CaAl_2Si_2O_8)Ca(SO_4, CO_3)$. Reţeaua acestora corespunde feldspaţilor albit şi anortit.

Din clasa feldspaţilor de tip nosean-sodalit citām *sodalitul* — $6(NaAlSiO_4) \cdot 2NaCl$, *noseanul* — $6(NaAlSiO_4) \cdot Na_2SO_4$ şi *ultramarinul* — $6(NaAlSiO_4) \cdot Na_2S_x$.

Reţeaua cubică a aluminosilicaţilor este bazată pe unităţi cubo-octaedrice, care se organizează 8-coordinat. Atomii de aluminiu şi siliciu sînt prezenţi în fiecare vîrf, iar atomii de oxigen sînt centraţi în apropierea centrului laturilor. Diametrul în fiecare unitate octaedrică este circa 6,6Å, astfel încît acest spaţiu este suficient pentru săruri şi cationi necesari spre a neutraliza sarcina reţelei. Fiecare cubo-octaedru are şase feţe cu patru vîrfuri şi opt feţe cu şase vîrfuri. Feţele cu patru vîrfuri sînt

formate de patru tetraedri (Si, Al)O_4, iar cele cu șase vîrfuri din șase tetraedri. Fețele cu șase vîrfuri au diametrul de 2,2—2,4 Å, suficient pentru a permite schimbul cationilor. Anionii în mod normal nu se schimbă. În cazul clorurii de sodiu ionii Na^+ migrează ușor în cristal, iar ionii Cl^- (diametrul 3,62 Å) rămîn în afara cristalului.

Sodalitul clorosodic are formula $6[NaAlSiO_4]\cdot 2NaCl$. În structura sa apar inele de cîte 12 tetraedri formați din SiO_4^{4-} și AlO_4^{5-} cu compoziția $[Si_6Al_6O_{24}]^{6-}$. În fiecare inel alternează un tetraedru $[SiO_4]^{4-}$ cu unul $[AlO_4]^{5-}$. Aceste inele mari se închid cu cîte două inele de șase tetraedri și formează goluri mari în interiorul structurii (fig. 10.6). În goluri se pot plasa cationi cu rază mare ca Na^+, K^+, Ca^{2+} etc., precum și anioni cu rază ionică mare ca Cl^-, SO_4^{2-}, OH^- etc. Regula valențelor este satisfăcută: la un inel de șase tetraedri se adiționează un Cl^- și patru Na^+ cu coordinarea $[ClNa_4]^{3-}$. Valența clorului este satisfăcută luînd cîte 1/4 valență de la cei patru ioni Na^+ înconjurători, deci $4\cdot 1/4=1$. Rămîne celor patru ioni Na^+ cîte 3/4 valență electrostatică, în total $4\cdot 3/4=3$ valențe electrostatice ale sodiului. Inelul de șase tetraedri cuprinde trei tetraedri $[AlO_4]$ cu trei valențe negative ale oxigenului libere care sînt neutralizate de cele trei valențe pozitive ale sodiului. Așezarea ionilor Cl^- și Na^+ în golurile mari ale rețelei este foarte labilă. Datorită acestui fapt ionii pot migra din rețea, fără ca aceasta să se modifice. În soluții apoase, ionii Cl^- pot fi substituiți cu ioni SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, OH^- etc., iar ionii de Na^+ pot fi substituiți cu ioni K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}. Reacțiile de schimb ionic sînt reversibile. Acestea sînt reacții zeolitice.

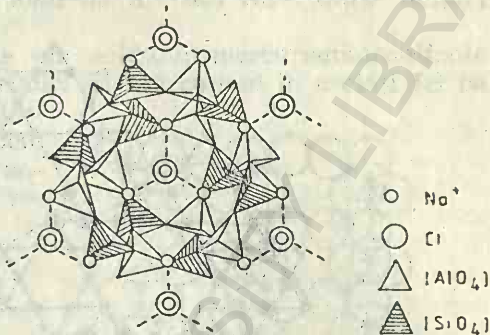


Fig. 10.6. Structura sodalitului.

Ultramarinele fac parte din familia nosean-sodalit. Ele sînt pietre semiprețioase și acționează ca schimbători de ioni. Cei sintetici schimbă Na^+ cu Li^+, K^+, Ag^+, Tl^+, Pb^{2+}, Zn^{2+} și Cd^{2+}, cu modificarea culorii. Culoarea depinde de sulful neredus astfel: albă $6(NaAlSiO_4)\cdot(2;3;4)Na_2S$; verde $6(NaAlSiO_4)\cdot(1;\ 1{,}5;\ 2)\ (Na_2S,\ S)$ sau albastră $6(NaAlSiO_4)\cdot 2S$; $6(NaAlSiO_4)(0{,}5Na_2S,\ 2{,}5S)$ și $6(NaAlSiO_4)(Na_2S,\ 3S)$. Sulful și sulfura de sodiu sînt molecule musafir. Sulful sau polisulfurile sînt reduse cu hidrogen dînd ultramarine albe. Sulful poate fi înlocuit cu selen sau telur dînd ultramarine roșii ca sîngele și respectiv albe.

10.3. Molecule musafir în canale paralele

Cancrinitul — $6[Na,\ 1/2Ca)AlSiO_4]\cdot(Na_2,\ Ca)CO_3$ constă dintr-o rețea tridimensională de aluminosilicatul din paranteze drepte, împreună cu cationii Na^+ și Ca^{2+} necesari spre a neutraliza sarcina anionică. Rețeaua [6] are același raport Al : Si ca și cel din mineralele nosean-sodalitice. Ca-

nale foarte largi de 12 tetraedri (Si, Al)O_4 se dirijează paralel cu axa c și canale strîmte din șase tetraedri sînt dirijate pe aceeași direcție (fig. 10.7). Cationii sînt prezenți în ambele tipuri de canale și carbonații sau alți anioni sînt în tunelele largi care au diametrul liber de circa 6 Å. Rețeaua cancrinitului poate fi constituită de o succesiune de pături de

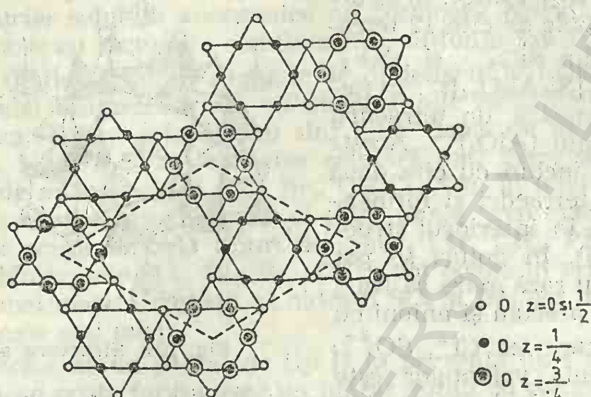


Fig. 10.7. Proiecție normală la axa c din cancrinit.

șase cicluri, tot a treia pătură suprapunîndu-se peste prima. Sodalitul pe de altă parte poate fi constituit din același fel de pături, însă cu tot a patra pătură suprapusă peste prima.

Attapulgitul [7] conține canale bine definite cu molecule de apă ca musafir. Canalele sînt paralele la axa *c* perpendiculară pe figură

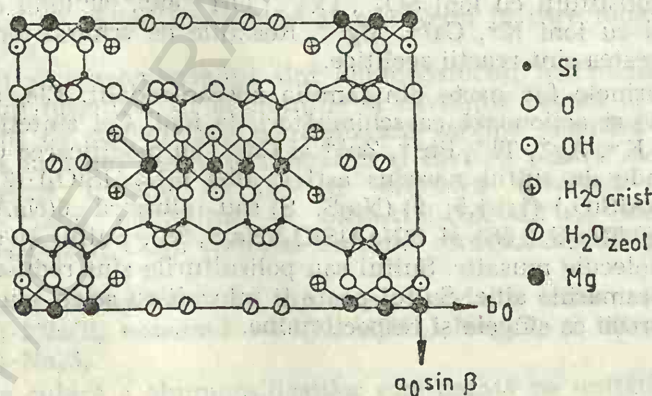


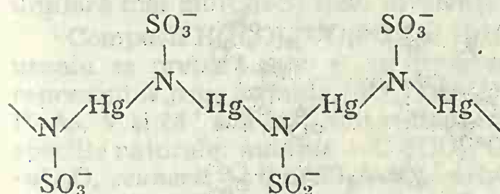
Fig. 10.8. Proiecție din attapulgit.

(fig. 10.8). Compoziția ideală este $(Si_8O_{20})Mg_5(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$. Apa este prezentă ca grupe hidroxil, apă de cristalizare și apă zeolitică. Ultima se pierde cel mai ușor la încălzire. Attapulgita este un bun sorbent. O structură asemănătoare și o comportare asemănătoare are și *sepiolitul.*

10.4. Molecule musafir între lanțuri

Fosfații de amoniu pot fi obținuți direct prin schimb ionic din *sarea Kurrol* — $(KPO_3)_n$ sau din *sarea Maddrell* — $(NaPO_3)_n$. Ambele săruri conțin lanțuri polimetafosfatice cu ionii de K^+ sau Na^+ între lanțuri (fig. 10.9).

Sărurile metalelor monovalente ale acidului mercuriamidosulfonic $M^+[HgNSO_3]^-$ pot schimba ionii metalici cu alți cationi în același fel ca și un zeolit. Ionii alchil-amoniu cuaternar și ionii alchil-piridiniu pot înlocui alți ioni metalici cantitativ. Lanțul anorganic al acestui polimer poate fi reprezentat astfel:



și se comportă în mod asemănător polimetafosfaților.

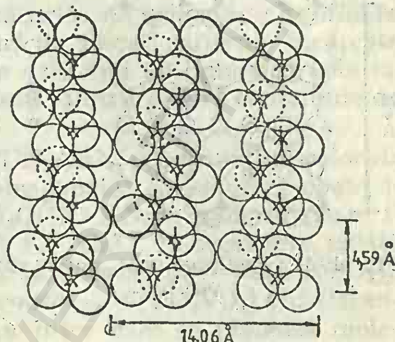


Fig. 10.9. Structura $(KPO_3)_n$.

10.5. Molecule musafir între pături

Structurile stratificate sînt foarte răspîndite în cadrul silicaților. *Melilitele, akermanitul, gehlenitul* sînt silicați anhidri, cu structură stratificată. *Pirofilitele, talcul, mica, caolinitul, mineralele argiloase* sînt silicați hidratați cu structură stratificată. Multe rețele stratificate au proprietatea de a se dilata în prezența unor lichide adecvate. Moleculele acestor fluide se intercalează între păturile rețelelor. Aceste pături apar ca diferite substituții: a aluminiului în locul siliciului, a magneziului în locul aluminiului într-o varietate de minerale naturale stratificate cum ar fi micele, cloriții, vermiculiții și un număr de argile minerale ca montmorilloniții.

Pirofilitul este un aluminosilicat cu structură în pături (fig. 10.10). Fiecare pătură este trigonală. Tetraedrii SiO_4^{4-} sînt legați unii cu alții spre a forma pături inferioare și superioare care constau din cicluri de șase (adică cicluri de șase tetraedri). Aceste pături sînt legate prin legături Si—O—Al cu anumiți oxigeni care înconjoară aluminiul în coordinație octaedrică. Caracterul stratificat al structurii iese în evidență prin faptul că ionii O^{2-}, Si^{4+}, Al^{3+}, OH^- sînt organizați în plane paralele care se succed după o anumită periodicitate.

În pirofilit pătura rezultantă triplă nu poartă o sarcină netă. Totuși înlocuirea siliciului cu aluminiul în tetraedri sau a aluminiului prin magneziu, fer(II) etc. în păturile octaedrice, duce la apariția unor sarcini ani-

onice ale păturilor triple. În acest caz cationi adiționali ca K^+, Na^+, Ca^{2+}, Ba^{2+} sau Mg^{2+} se fixează între aceste pături în număr suficient pentru a produce o structură neutră. Acești ioni pot fi sau nu hidratați. Densitatea sarcinilor poate varia mult în jurul speciilor rezultate.

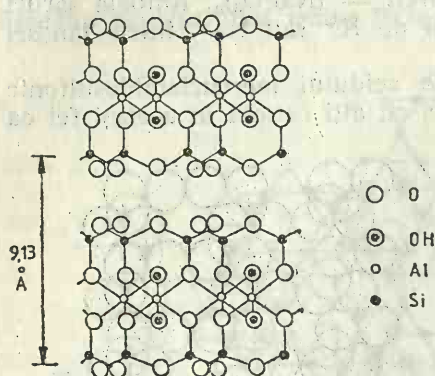
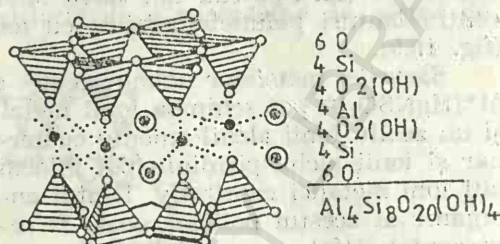
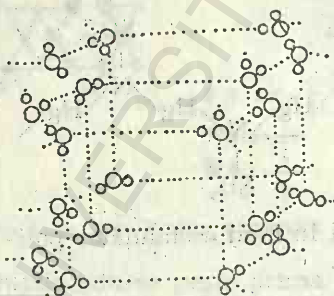


Fig. 10.10. Secțiune prin pături de pirofilit.





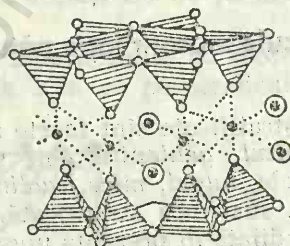


Fig. 10.11. Structura montmorillonitului.

Structura *montmorillonitului* se aseamănă cu a pirofilitului, cloritului, beidelitului, vermiculitului etc. În structura montmorillonitului [8] se observă două straturi de tetraedri SiO_4^{4-} dispuși în inele hexagonale (fig. 10.11) legate printr-un strat de octaedri $[AlO_4(HO)_2]$ cu vîrfuri comune cu ale tetraedrilor. Aceste trei straturi constituie un pachet cu formulă $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$. Montmorillonitul conține o cantitate variabilă de apă absorbită între pachete, formînd o rețea hexagonală în care moleculele de apă se leagă prin legături de hidrogen. Ionii de Al^{3+} din octaedri pot fi substituiți cu Mg^{2+}. Prin aceasta suprafețele pachetelor de straturi capătă sarcini negative. Aceste sarcini negative fixează straturi de Na^+—H_2O încărcate pozitiv. Ionii alcalini și alcalino-pămîntoși, Na^+, K^+, Ca^{2+} etc. din stratul apos pot fi ușor schimbați (schimbători de ioni). Cantitatea de apă adiționată în structură nu este într-un raport stoechiometric definit. Pierderea și absorbția apei este un fenomen reversibil, struc-

tura montmorillonitului nu se schimbă în cursul acestui proces, ci doar distanța dintre pachete.

Argilele montmorillonitice se deosebesc de cele caolinitice. Argilele montmorillonitice și bentonitice prezintă o extraordinară plasticitate. Ele formează paste umede. Apa este comprimată, cîmpul de forțe al legăturilor reziduale îi măresc vîscozitatea. Vîscozitatea scade cu creșterea peliculei de apă, ceea ce explică plasticitatea bentonitelor și caracterul lor unsuros.

Capacitatea lichidelor de a umfla aceste specii depinde de abilitatea lor de a pătrunde printre păturile de silicați. Apa este unul dintre lichidele cele mai penetrante, dar nu toate păturile de silicați se umflă în contact cu acest lichid. Apa nu umflă pături de silicați puternic încărcate și pături de silicați neîncărcate. Structurile cele mai umflate sînt cele cu o sarcină mică a păturii și ionii monovalenți dintre pături contribuie la umflare mai mult decît ionii divalenți.

Compușii $H(H_2O)_4[UO_2PO_4]$ și $H(H_2O)_4[UO_2AsO_4]$ din grupul micelor de uraniu se prepară ușor și au structură tetragonală. Acest grup poate fi reprezentat prin formula $[M^+, 1/2M^{2+}]\cdot nH_2O[UO_2XO_4]^-$, unde X poate fi P, As, V și M^+ sau M^{2+} sînt cationi ca Na^+, K^+, Ca^{2+}. În acest sens există speciile naturale: *autunit* — $Ca[UO_2PO_4]_2\cdot nH_2O$, *torbernit* — $Ca[UO_2PO_4]_2\cdot nH_2O$, *zeunerit* — $Cu[UO_2AsO_4]_2\cdot nH_2O$, *carnotit* — $K[UO_2VO_4]$ etc. Paranteza dă compoziția păturii micei de uraniu între care se plasează moleculele de apă și ionii interschimbabili. Densitatea cationilor dintre pături este aproape aceeași ca și între păturile de mică (muscovit, biotit, lepidolit). Cationii dintre pături pot fi schimbați inter alia cu ioni alchilamoniu orientați vertical sau aproape vertical între păturile $[UO_2XO_4]$. Micele de uraniu cu ioni alchilamoniu între pături intercalează lichide între păturile $[UO_2XO_4]$.

Anderson și Wadsley [9] au preparat trititanatul de sodiu — $Na_2Ti_3O_7$ și i-au determinat structura. Acesta constă din pături de octaedri TiO_6. Păturile sînt constituite din blocuri de șase octaedri TiO_6 care își împerechează laturile, trei la un nivel și trei la o distanță $(b/2)$ Å mai sus.

O secțiune de octaedri se observă în figura 10.12. Între aceste pături sînt plasați ionii Na^+. Acești ioni pot fi înlocuiți cu ioni n-alchilamoniu foarte încet, ca și cei din muscovit și biotit. Păturile de titanat se conservă în proces. Un schimb complet la 60°C are loc în 1—2 luni. Distanța $d_{(001)}$ crește de la 3,8 Å

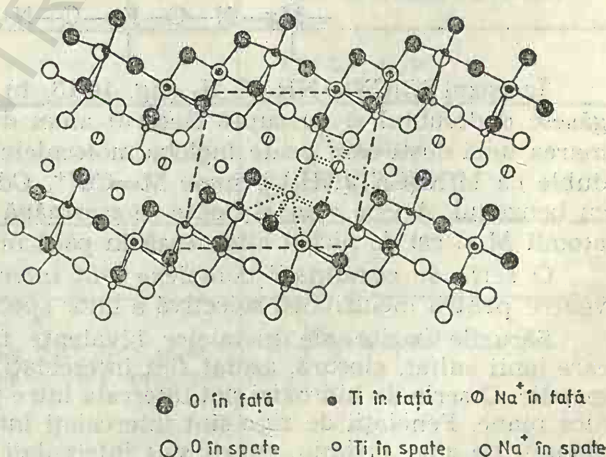


Fig. 10.12. Proiecție în planul *ac* al structurii $Na_2Ti_3O_8$.

pentru ionii Na^+ la 18,03 Å, pentru n-hexilamoniu trititanat. În proiecție ionii de sodiu dintre pături sînt marcați prin cercuri tăiate sau goale, după cum sînt în fața sau dedesubtul hîrtiei. Liniile groase sau subțiri ale octaedrilor au aceeași semnificație.

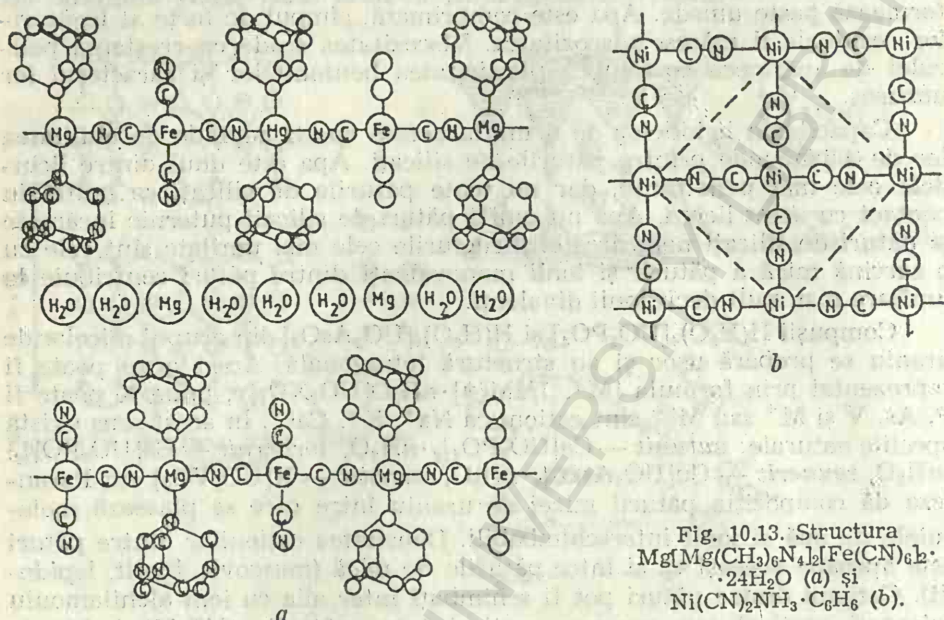
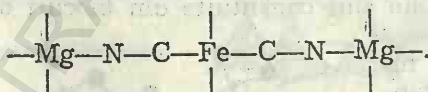


Fig. 10.13. Structura $Mg[Mg(CH_3)_6N_4]_2[Fe(CN)_6]_2 \cdot 24H_2O$ (*a*) și $Ni(CN)_2NH_3 \cdot C_6H_6$ (*b*).

O serie de cianuri formează complecși de incluziune. Astfel au fost determinate structurile $Ni(CN)_2NH_3 \cdot C_6H_6$ și $Mg[Mg((CH_2)_6N_4)_2 \cdot Fe(CN)_6]_2 \cdot 24H_2O$ care se observă în figura 10.13. Moleculele de apă și ionii de magneziu se găsesc între păturile care conțin lanțurile



În cazul $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$ (fig. 10.13, *b*) moleculele de amoniac se găsesc dedesubtul și deasupra fiecărui atom de nichel și determină formarea unei cuști care poate îngloba moleculele de benzen. Și alte cianuri duble ca $M[Ni(CN)_4(NH_3)_2]$, unde $M = Cu^{2+}$, Cd^{2+}, Zn^{2+} formează clatrați cu benzenul. Aceste cianuri duble se aseamănă cu $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$ dar atomii M și cei de nichel alternează în păturile de tip *b* de mai sus.

O serie de combinații complexe sînt interesante din acest punct de vedere pentru incluziunea selectivă a unor specii aromatice.

Sărurile bazice ale metalelor bivalente formează adesea pături în care ionii sulfat, clorură, azotat sînt intercalați între păturile de hidroxid metalic. O serie de hidroxizi pot intercala între păturile lor molecule organice plane. Fenolații de zinc sînt intercalați între pături de $Zn(OH)_2$, flavianații de zinc, cadmiu, cupru sînt intercalați între hidroxizii respectivi etc. Se prezintă în tabelul 10.2 compoziția (n din formula $Zn(OH)_2 \cdot$

$\cdot nR^{II}Zn($ sau $R_2^I))$ și distanța dintre pături. Toți acești compuși sînt esențial ionici.

Grafitul formează complecși de incluziune cu metale alcaline, halogeni, unii oxoacizi și cu o varietate de halogenuri ca $FeCl_3$ sau $AlCl_3$ (tabelul 10.3).

Tabelul 10.2

Compuși de incluziune ai sărurilor bazice

Complex	Compoziție n	Distanță Å
Flavianat	0,065—0,315	14,2—19,5
p-nitrofenolat	0,25	11,4
Picrat	0,20	18,2
Erioglaucinat	0,14	27

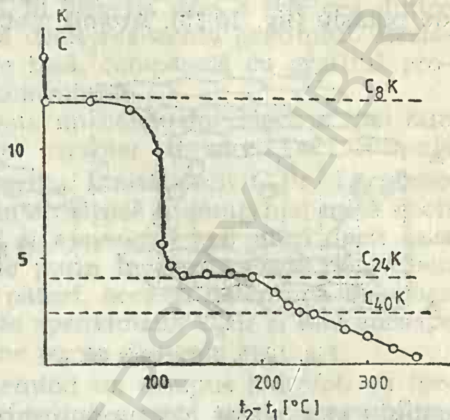


Fig. 10.14. Izobara compusului carbon-potasiu.

F r e d e n h a g e n [10] a arătat pentru prima dată că vaporii sau lichidele de K, Rb, Cs reacționează puternic cu grafitul.

Tabelul 10.3

Compuși de incluziune ai grafitului

Substanțe incluse	Compoziție limită
Li, Na, K, Rb, Cs	$C_{24}Na$ C_8K; $C_{16}K$; $C_{24}K$; $C_{36}K$; $C_{64}K$
Br_2, F_2, ICl, ICl_3	CF; C_4F, C_8Br
H_2SO_4, HNO_3, H_2SeO_4, $HClO_4$ HPO_3, $H_4P_2O_7$, H_3AsO_4, HF	$C_{24}^+HSO_4^- 2H_2SO_4$ $C_{24}^+HF_2^- 2H_2F_2$
CrO_2Cl_2, CrO_2F_2, UO_2Cl_2	
Cloruri: Fe^{III}, Cu^{II}, B^{III}, Al^{III} Ga^{III}, In^{III}, Tl^{III}, Zr^{IV}, Hf^{IV}, Sb^{V}, Ta^{V}, Cr^{III}, Mo^{III}, W^{VI}, U^{IV}, Re^{IV}, Co^{III}, Ru^{III}, Rh^{III}, Pd^{IV}, Pt^{IV}, Y^{III}, Gd^{III}, Yb^{III}, Dy^{III}, Eu^{III} Bromuri: Cu^{II}, Al^{III} Oxizi: CrO_3, Sb_2O_4, MoO_3 Sulfuri: Sb_2S_3, Tl_2S, CuS, FeS_2 Cr_2S_3, V_2S_3, WS_2, PbS	$C_m^+[AlCl_4^- + nAlCl_3]$ —

Izobara sistemului potasiu-grafit este prezentată în figura 10.14. În timp ce apar trepte la aproximativ C_8K și $C_{24}K$ curba devine mai mult sau mai puțin continuă pentru raporturi mai mari decît $24:1=C:K$. Temperatura grafitului este t_2 și cea a potasiului este $t_1=250°C$.

La compoziția C_8M fiecare pătură de carbon este separată de o pătură de potasiu (fig. 10.15). Atomii metalici se găsesc deasupra centrelor unor hexagoane alternative de atomi de carbon. Ei sînt plasați între fiecare pereche altenantă de pături de grafit. În acest fel există o pătură de atomi de metal la fiecare două pături de grafit. Intercalarea atomilor metalici deplasează păturile de grafit, distanțele dintre pături fiind date în tabelul 10.4. Din figura 10.15 se observă că atomii de potasiu ocupă poziții între păturile de grafit. Un atom de potasiu este plasat deasupra centrului unui hexagon. Să admitem că primul atom de potasiu se găsește deasupra centrului hexagonului

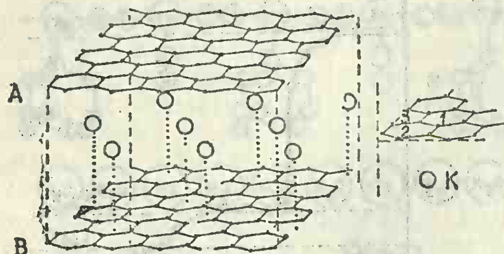


Fig. 10.15. Structura KC_8.

Tabelul 10.4

Spațiul dintre pături în compușii grafitici

Formulă aproximativă	Spațiu [Å]	Dilatarea rețelei [Å]
C grafit	3,35	—
$C_{64}Na$	4,6	1,25
C_8K, $C_{24}K$, $C_{36}K$,	5,4	2,05
C_8Rb, $C_{24}Rb$, $C_{36}Rb$	5,65	2,30
C_8Br, $C_{16}Br$	7,05	3,70
$C_{24}^{+}HSO_4^{-}\cdot 2H_2SO_4$	7,98	4,63
C_nFeCl_3	9,37—9,45	6,02—6,20

notat cu cifra *1* din detaliul fig. 10.15. Ceilalți atomi de potasiu ocupă alternativ poziții deasupra centrelor hexagoanelor înconjurătoare, astfel încît dacă deasupra unui hexagon există un potasiu, deasupra a șase hexagoane în jurul acestuia lipsesc atomi de potasiu. Între straturile de grafit *B* și *C* atomul de potasiu se găsește deasupra hexagonului *2* din detaliu și urmează poziții goale în centrul hexagoanelor din prima vecinătate. Între straturile *C* și *D* atomul de potasiu ocupă o poziție deasupra centrului hexagonului *3*, cu poziții libere din prima vecinătate, ocupate în a doua etc. Abia între straturile *D* și *E* se repetă pozițiile ocupate între stratul *A* și *B*.

Metalele alcaline probabil există între pături ca ioni. Chiar dacă aceasta este adevărat, expansiunea din tabelul 10.4 este mai mică decît diametrul cationului. Aceasta se explică prin prinderea moleculelor sau ionilor în golurile hexagoanelor. Păturile de grafit pot acționa fie ca surse,

fie ca trapă de electroni. Formarea unui ion pozitiv de metal alcalin între pături implică transferul electronilor la banda de conducție a păturilor de grafit, însoțit de o mare creștere a conductivității. Pe de altă parte, cînd se intercalează halogenii (Br_2, Cl_2 sau ICl) electronii sînt extrași din benzile π, de halogeni, dînd goluri pozitive în grafit. Din nou, conductivitatea crește mult. Rezistența specifică a C_8K în direcția axei *a* este cea dintre Ni și Al și este de multe ori mai mică decît rezistența grafitului. Rezistența în direcția axei *c* este mai mare însă, comparată cu grafitul propriu-zis, descreșterea este chiar mai spectaculoasă.

Complexul grafitului cu bromul este un conductor electric mai bun decît grafitul și deci se pare că are caracter de sare. Deci formula $C_n^+Br^-3Br_2$ reprezintă mai bine compoziția limită decît C_8Br. Lărgimea dintre straturi este de 3,70 Å cînd se intercalează bromul, mai mică decît diametrul van der Waals al bromului și apreciabil mai mică decît raza ionului Br^-. Dacă ionul Br^- pătrunde puțin în hexagoanele de carbon și are loc o compresie a ionului între pături, aceasta determină mărimea expansiunii. Compoziția compusului este aproximativ C_8Br și este aproape independentă de temperatură și presiune pe un domeniu larg.

Grafitul se combină cu fluorul formînd un compus hidrofob cu formulă aproximativă $(CF)_n$. Structura cristalină a unui strat de monofluorură de carbon se observă în figura 10.16. Distanța dintre planurile de carbon este 6,6 Å. Fiecare atom de carbon este legat prin patru covalențe. Legătura C—F este covalentă. Dispar din rețea electronii și deci dispare conductivitatea electrică. Hexagoanele nu mai au formă plană ci sînt pliate. Există un număr egal de atomi de carbon și de fluor. Un alt compus grafitic cu fluorul este C_4F.

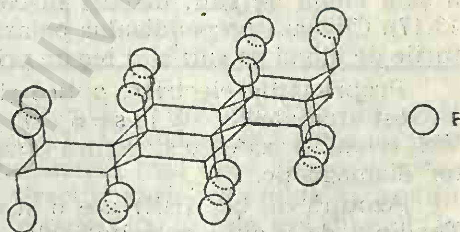
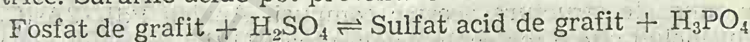


Fig. 10.16. Structura $(CF)_n$.

Compușii formați în condiții oxidante între grafit și oxoacizi au un caracter parțial ionic. Dacă se tratează grafitul cu acid sulfuric în prezența unui agent oxidant (HNO_3, CrO_3, $KMnO_4$ etc.), se formează un compus $C_{24}^+HSO_4^- \cdot 2H_2SO_4$. Procesul este însoțit de o creștere a conductivității electrice. Sărurile acide pot prezenta echilibre de schimb:


$$\text{Fosfat de grafit} + H_2SO_4 \rightleftharpoons \text{Sulfat acid de grafit} + H_3PO_4$$

Cei mai numeroși compuși de inserție se obțin cu săruri, oxosăruri, oxizi și sulfuri. Compusul cu $FeCl_3$ a fost bine studiat. Într-un produs care conține 55,5% clorură ferică, un studiu de raze X a demonstrat prezența a circa 17% grafit liber și 83% compus. Compusul clorură ferică — grafit are o conductivitate electrică mai mică decît grafitul. Schimbarea semnului coeficientului Hall indică faptul că există un transfer de electroni de la păturile de grafit la clorura ferică. Faza bogată în molecule musafir are o irizație albastră caracteristică compușilor grafitici ionici.

În cazul $AlCl_3$ se pare că are loc un transfer de sarcină cu apariția ionului $AlCl_4^-$, astfel încît compoziția compusului este $C_m^+AlCl_4^- + nAlCl_3$.

Sulfurile MoS_2 și WS_2 au o structură stratificată. Disulfura de molibden prezintă proprietăți electrice și fotoelectrice. La temperatura obișnuită

şi la temperaturi mai joase este un semiconductor ce poate fi folosit ca detector de înaltă frecvenţă, ca redresor şi ca tranzistor. Este folosită ca lubrifiant uscat şi în amestecuri cu uleiuri sau incorporată în materiale plastice, în cauciuc etc. Lubrifianţii cu MoS_2, pe bază de silicon, se recomandă pentru temperaturi înalte pînă la 400°C.

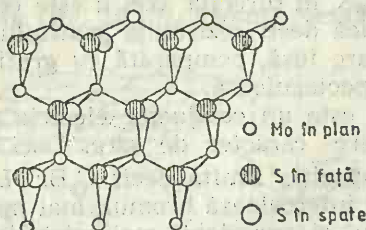
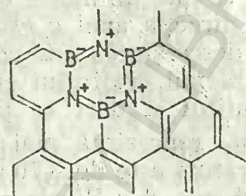


Fig. 10.17. Structura MoS_2.


Fig. 10.18. Structura BN.

MoS_2 devine un supraconductor prin intercalarea între straturi a unor metale alcaline, formîndu-se compuşi de tipul M_xMoS_3, unde M=metal alcalin, iar x=0,5. Disulfura de molibden se prezintă sub formă de cristale negre, cu aspect metalic. Este diamagnetică. Cristalizează în sistemul hexagonal, asemănător grafitului. Atomii de molibden sînt plasaţi în centrul a şase atomi de sulf, dispuşi în colţurile unei prisme triunghiulare (fig. 10.17). Clivează perpendicular pe axa principală, în lame foarte fine. Straturile de atomi de sulf sînt legate prin forţe van der Waals.

Proprietăţile electrice, optice şi magnetice ale disulfurii de wolfram au fost studiate de Wilson şi Yoffe [11] (1969) care au arătat că WS_2 cristalizează cu o structură asemănătoare MoS_2 şi este un semiconductor diamagnetic.

Azotura de bor (BN) are o structură stratificată ca în figura 10.18. Tendinţa de a avea polaritate alternantă între azot şi bor explică de ce coeziunea între pături este mai mare decît în grafit. Aceasta explică abilitatea mai mică a azoturii de bor de a intercala substanţe între pături. Totuşi, cînd BN este încălzită la 400°C în $FeCl_3$, se încarcă cu 10,6% $FeCl_3$.

Există combinaţii complexe care formează compuşi de incluziune. Astfel sarea de *bis*(salicilaldehidetilendiamino)ferat(III) sub formă de clorură adiţionează un mol de cloroform sau bromoform sau doi moli de piridină. Nu se cunoaşte structura acestor compuşi. Analog $PdI_2 \cdot 2As(C_6H_5)_3$ şi $PdI_2 \cdot 2PPh_3$ includ cîte o moleculă de cloroform [12].

Zeoliţii reprezintă o clasă importantă de cristale care conţin o reţea de canale ce se intersectează prin cristalul poros tridimensional. În consecinţă zeoliţii pot forma compuşi de incluziune cu molecule organice, anorganice şi săruri. Din cauza porilor diferiţi şi a geometriei canalelor, ei au aplicaţii ca site moleculare selective şi ca schimbători de ioni selectivi.

Toţi zeoliţii naturali sînt aluminosilicaţi în care cationii care se pot schimba sînt mai ales sodiul, potasiul, calciul şi bariul. Formula lor oxidică este $(M^I_2, M^{II})O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$, unde n şi m pot varia pentru diferiţi zeoliţi. Zeoliţii sintetici au aceeaşi formulă generică însă ionii M^I pot fi litiu, sodiu, potasiu, rubidiu, cesiu, taliu sau amoniu, în timp ce M^{II} pot fi calciu, stronţiu, bariu.

Variabilitatea lui *n* în formula oxidică decurge din substituția izomorfă de tip:



$NaAl \rightleftharpoons Si$ $\qquad$ $CaAl \rightleftharpoons NaSi$

Ambele feluri de substituții izomorfe pot modifica caracterul sitei moleculare și puterea de a forma compuși de incluziune.

Tabelul 10.5

Zeoliți naturali

Zeolit	Formulă oxidică	Structură	Cicluri de tetraedri	Volum pt. H_2O [cm^3/cm^3 zeolit]	Sistem de cristalizare
Mordenit	$(Ca, K_2, Na_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 6{,}7H_2O$	3	4, 5, 6,8 12	0,29	O
Heulandit	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$	2	—	0,33	M
Phillipsit	$(K_2, Ca)O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 4{,}5H_2O$	1	—	0,36	M
Chabazit	$(Ca, Na_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 6H_2O$	1	4, 6, 8	0,46	H
Natrolit	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$	1	4, 8	0,21	O
Analcit	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$	1	4, 6, 8	0,176	C
Faujasit	$(Na_2, Ca)O \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot 9H_2O$	1	4, 6 ,12	0,54	C

Tipurile principale de zeoliți se observă în tabelul 10.5. În acest tabel *3* reprezintă structură tridimensională, *2* lamelară și *1* rețea cu tendință fibroasă. Toți zeoliții sînt tridimensionali însă apar diferențe datorită densității legăturilor pe anumite direcții. Astfel, de pildă în zeoliții notați cu cifra *3* legăturile sînt la fel de puternice în cele trei direcții. În penultima coloană este dat volumul de apă în cm^3 pe cm^3 de zeolit, deplasat din zeolit prin încălzire. Acesta este o măsură a volumului liber inter-cristalin pentru apă și adesea pentru alte molecule incluse. Atomii de oxigen sînt cei mai numeroși și de obicei cei mai voluminoși. Ionii Al^{3+} și Si^{4+} se găsesc în tetraedrii de oxigen în contact, astfel încît numai ionii de sodiu, potasiu, calciu, stronțiu și bariu intercristalini sînt în competiție cu apa din volumul liber.

Deci unitățile structurale de bază sînt tetraedri SiO_4^{4-} și AlO_4^{5-}. Tetraedrii nu se leagă prin laturi sau fețe. Tetraedrii AlO_4^{5-} se leagă numai de tetraedri SiO_4^{4-} și nu se leagă cu alți tetraedri AlO_4^{5-}. Nu există zeoliți care să posede atomi de oxigen în vîrfurile tetraedrului neîmperecheate, astfel încît rețeaua care rezultă este încărcată negativ numai din cauza substituției izomorfe a Si(IV) cu Al(III). Sarcina rețelei este neutralizată de cationii mobili interschimbabili. În consecință raportul bază: Al_2O_3 este 1 : 1 și $(Al+Si) : O = 1 : 2$. Rețeaua anionică este foarte deschisă și umplută cu molecule de apă care pot fi schimbate în parte cu o bază adițională. Baza ca și moleculele de apă sînt musafiri în rețeaua gazdă a cărei stabilitate nu depinde esențial de musafir. Există o anumită dezordine în distribuția cationilor și a apei care sînt mobili în structură.

Un cluster de opt tetraedri formează o unitate cubică și una de 12 tetraedri, o prismă hexagonală. Amîndouă aceste unități au numai un volum intern mic care în prisma hexagonală este accesibil prin una din cele două ferestre hexagonale cu un diametru liber de 2,2—2,4 Å. Ionii Ca^{2+}, Sr^{2+} sau Na^{+} pot intra în prismă prin aceste deschideri.

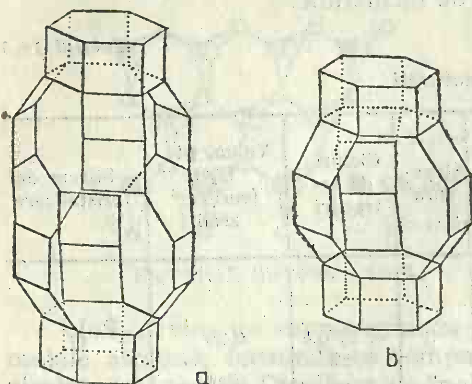


Fig. 10.19. Cavități în chabazit (*a*) și gmelinit (*b*).

Prisma hexagonală ca unitate structurală secundară există în speciile corelate chabazit, gmelinit, levynit, erionit.

Chabazitul poate fi reprezentat de pături succesive de prisme hexagonale, legate una de alta astfel încît să formeze o structură rigidă cu cavități care să comunice între ele prin deschideri cu opt laturi. Succesiunea păturilor în chabazit este 123123. Cavitățile (cicluri de 4, 6 și 8) din chabazit se observă în figura 10.19. Atomul de aluminiu și siliciu sînt în fiecare vîrf. Atomii de oxigen sînt aproape dar nu în mijlocul fiecărei laturi. Cavitățile alungite în chabaziți nu sînt total simetrice, dimensiunile minime fiind de aproximativ 6,6 Å și cele maxime de aproximativ 11 Å. Șase canale ies din fiecare cavitate cu cicluri de opt în șase alte cavități, producînd un model tridimensional de canale care se intersectează permițînd difuziunea moleculelor.

Gmelinitul — $(Na_2, Ca)O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 6H_2O$ se aseamănă cu chabazitul, aparținînd aceleiași grupe (cicluri de 4, 6, 8 și 12). În gmelinit (fig. 10.19) canale foarte largi circumscrise de cicluri de 12 membri și diametrul de aproximativ 6,4 Å sînt orientate paralel cu axa *c* [13]. Există de asemenea un sistem de canale în plane normale la axa *c*. Acest sistem are simetrie hexagonală. Cicluri de opt deschid din canale largi ferestre de dimensiuni libere de aproximativ 7,8 Å normal pe direcția *c* și ferestre de aproximativ 6,5 Å în această direcție. După cum arată figura 10.19, există trei ferestre formate din cicluri de opt deschise din fiecare cavitate în unul din cele trei canale largi vecine. În structura ideală a gmelinitului canalele largi permit o difuziune rapidă a moleculelor în direcția *c*. În gmelinit cu o succesiune a prismelor hexagonale 1212, o succesiune a păturilor de prisme ca în chabazit, (123123), ar întrerupe lărgimea canalelor. Cele trei ferestre cu opt laturi care controlează difuziunea au dimensiuni minime de 3,4 Å și maxime de 4,1 Å.

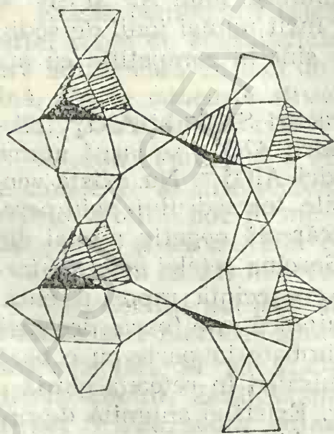


Fig. 10.20. Lanțuri în natrolit.

Zeoliții din grupa *natrolitului* sînt bazați pe clusteri de cinci tetraedri $(Al, Si)O_4$ legați în lanțuri ca în figura 10.20. Aceste

lanțuri sînt orientate paralel cu axa *c* și încrucișate diferit unul cu altul. Toate încrucișările sînt legături singulare Si—O—(Si, Al), astfel încît densitatea legăturilor în direcția axei *c* este mai mare decît pe direcția încrucișărilor. Această comportare explică aspectul fibros al zeoliților din grupa natrolitului. Formula natrolitului este $Na_2[Si_3Al_2O_{10}]\cdot 2H_2O$. În structura natrolitului [14] se observă inele de cinci tetraedri și anume trei tetraedri de $[SiO_4]^{4-}$ și doi tetraedri $[AlO_4]^{5-}$ legați în spațiu cu toate vîrfurile comune. Așezarea lor în spațiu formează lanțuri în zig-zag paralele cu axa *c* a cristalului care lasă în rețea canale deschise la extremități.

În aceste canale se așază în zig-zag lanțul $[Na\cdot H_2O]^+_\infty$. Se vede că fiecare membru al lanțului are $2\frac{1}{2}=1$ valență liberă. Scheletul canalelor fiind alcătuit din tetraedri de $[SiO_4]^{4-}$ și $[AlO_4]^{5-}$ alternanți, cel din urmă avînd cîte o valență de oxigen liberă, rezultă că lanțul $[Na\cdot H_2O]^+_\infty$, purtător de valențe pozitive, este fixat de pereții canalelor. Regula valenței electrostatice este satisfăcută. Lanțul $[Na\cdot H_2O]^+_\infty$ fiind alcătuit din elemente cu rază ionică mare are o stabilitate slabă. De aci rezultă proprietatea acestor zeoliți privind deshidratarea și schimbul ionic, procese reversibile care lasă neschimbat scheletul rețelei.

Aranjamentul atomilor de Al și Si în natrolit este aparent complet ordonat. Contrar, în zeoliți ca chabazit s-a observat o substanțială variație a raportului Al : Si, deci atomii de Al și Si se repartizează foarte întîmplător în goluri.

S-a constatat că în structurile zeoliților există un număr par de tetraedri $(Al, Si)O_4$ membri ai ciclurilor. În minerale nezeolitice ca în *mordenit* există de pildă cicluri de patru, cinci, șase, opt și doisprezece membri.

Tipurile de molecule care pot ocupa cavitățile zeoliților sînt foarte diferite. Astfel pentru chabazit ale cărui cavități, cele mai mari, sînt 20-edrice (6×8 cicluri, 2×6 cicluri, 12×4 cicluri) pot fi ocupate de 12—14 H_2O, aproximativ 7,7 NH_3, 6 (Ar, N_2, O_2), 4,9 CH_3NH_2, 4,3 CH_3Cl, 31 CH_2Cl_2, 2 I_2 molecule pe cavitate.

Dimensiunile critice ale unei molecule determină abilitatea sa de a pătrunde prin deschiderile respective. Dimensiunile critice sînt date de raza van der Waals. În cazul unui atom ca argonul dimensiunile sînt date de diametrul său. Acesta nu trebuie să fie mult mai mare decît deschiderea canalului. În același timp atomul de argon nu este o sferă rigidă, după cum nici oxigenii care determină deschiderea canalelor nu trebuie priviți ca rigizi.

Ținînd seamă de acest aspect se poate înțelege viteza de schimb. Astfel Ar (3,83 Å) are o viteză foarte mare de includere la —183°C în chabazit bogat în ioni Ca^{2+} (dimensiunea ciclului de 8 este de 3,7 Å) și mai puțin rapidă în gmelinit (dimensiunea ciclului de 8 este de 3,4 Å).

Numărul substanțelor capabile să acționeze ca rețea gazdă este mare și domeniul lor de aplicație se dezvoltă tot mai mult.

10.6. Proprietăţi ale compuşilor de incluziune [14]

Compuşii nestoechiometrici cu legături slabe între musafir şi gazdă au fost studiaţi pentru a preciza natura interacţiunilor dintre cei doi parteneri.

Primele studii s-au referit la determinarea constantelor dielectrice ale clatraţilor β-hidrochinonei cu molecule ca H_2S, HCN, SO_2, CH_3OH şi CH_3CN. Valorile constantei dielectrice ε′ la frecvenţe joase sînt pentru H_2S, 3,85 (μ=1,1); pentru metanol 5,0 (μ=1,65); pentru SO_2 4,4 (μ=1,7); pentru HCN 9,2 (μ=2,6—3,0); şi pentru cianură de metil 3,55 (μ=3,4). Creşterea constantei dielectrice este, în mare, proporţională cu pătratul momentului de dipol, μ^2.

Mărimea pierderii dielectrice este dată de relaţia:

$$\varepsilon'' = \frac{2\pi f\tau(\varepsilon_0-\varepsilon_\infty)}{1+(2\pi f\tau)^2}$$

unde ε_0 este valoarea constantei dielectrice statice (cînd f=0), ε_∞ — valoarea limită aproximată la frecvenţe înalte, τ — timpul de relaxare, o caracteristică a mediului, iar f frecvenţa de rezonanţă. Dacă mediul este polarizat, într-un cîmp care este brusc îndepărtat, la timpul t=0, descreşterea în consecinţă a polarizării P cu timpul t este dată de ecuaţia:

$$P = P_0 e^{-t/\tau}$$

Dacă ecuaţia (1) reprezintă dependenţa lui ε″ de t (ceea ce este cazul pentru clatraţii hidrochinonei cu metanolul) înseamnă că există o relaxare unică pentru fiecare sistem şi aceasta implică faptul că fiecare moleculă polară are efectiv acelaşi înconjur şi rotaţia fiecărei molecule este împiedi-

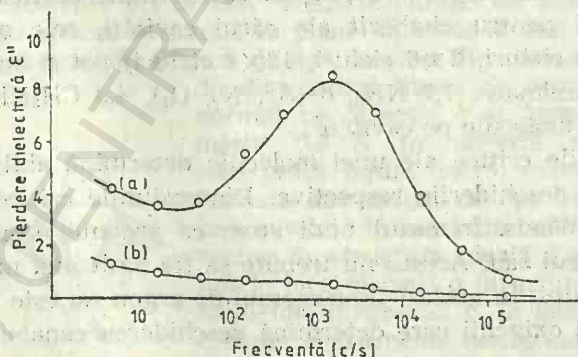


Fig. 10.21. Pierderea dielectrică ε″ pentru clatraţii β-hidrochinonei cu cianură de metil. Cîmp paralel (*b*) şi perpendicular (*a*) pe axa *c*.

cată de aceeaşi barieră de energie. Din maximul curbei lui ε″ faţă de f se poate calcula timpul de relaxare τ (fig. 10.21). Dar τ descreşte exponenţial cu temperatura după ecuaţia $\tau = Ae^{E/RT}$ unde E este energia barierei care se opune rotaţiei moleculei polare.

Valoarea lui E (2,3 kcal/mol) este mai mică pentru clatratul hidrochinonei cu alcool metilic decît pentru rotirea unei molecule polare într-un solid. Lucrări cristalografice arată că deşi legăturile C—O din moleculele de alcool metilic sînt în medie în direcţia c, totuşi ele se pot mişca mult mai uşor în cavităţile lor. Măsurătorile dielectrice dau acelaşi rezultat pentru măsurători în cîmp paralel şi perpendicular pe axa c.

Măsurătorile similare de pierdere dielectrică şi constantă dielectrică ale clatratului de cianură de metil sînt frapant diferite. În timp ce clatratul cu alcool metilic dă pe ε'' maxim la temperatura camerei şi la o frecvenţă $\sim 10^{11}$ c/s, pentru sistemul cu cianură de metil frecvenţa corespunzătoare este $\sim 3 \cdot 10^3$ c/s, aşa încît restricţia rotaţiei libere a moleculelor de cianură de metil este mult mai mare. Aceasta este un motiv pentru care constanta dielectrică a acestui clatrat la 50 kc/s este comparativ mică. Din dependenţa de temperatură a timpului de relaxare se găseşte că energia de activare a procesului de reorientare este de circa 18 kcal/mol. Această valoare mare nu este surprinzătoare, deoarece se ştie că includerea cianurii de metil în reţeaua hidrochinonei o distorsionează făcînd cavităţile elipsoidale şi lungindu-le în direcţia c. Studii de pierdere dielectrică pe monocristale arată că absorbţia dielectrică se obţine numai cînd cîmpul este paralel cu axa c (fig. 10.21). Astfel, reorientarea are loc între două poziţii de echilibru în care axa C—C—N a moleculelor în goluri este pe axa c a cristalului.

S-au făcut măsurători ale dependenţei de temperatură a susceptibilităţii magnetice ale clatratului β-hidrochinonei cu oxigenul. Măsurătorile arată că există restricţii asupra rotaţiei moleculelor de oxigen în reţeaua β-hidrochinonei.

Starea fundamentală a moleculei de oxigen este $^3\Sigma$. Este normal ca de la circa 10°K în sus susceptibilitatea paramagnetică $\varkappa$ a moleculelor libere de oxigen să asculte de legea Curie ($\varkappa \propto 1/T$). La temperaturi joase unde cuantizarea rotaţiilor moleculare devine importantă, abaterile de la legea Curie sînt de aşteptat. Nu se pot face măsurători în gaz sub 70°K, însă folosind clatratul hidrochinonei cu oxigenul avem posibilitatea studierii moleculelor de oxigen la temperaturi foarte joase, în condiţii în care interacţiile magnetice ale acestor molecule şi efectul vecinătăţii imediate asupra proprietăţilor magnetice este foarte slab.

Rezultate experimentale arată că legea Curie este respectată pînă la 10°K. Între 2 şi 10°K susceptibilitatea este în acord cu cea calculată pentru moleculele de oxigen, care se rotesc liber, luînd în considerare nivelele de energie existente. Dar mai jos de 2°K acest acord încetează.

S-au făcut măsurători spre a vedea dacă comportarea la temperaturi foarte joase se datoreşte anumitei suprimări a rotaţiilor libere. S-a conchis că bariera energetică care împiedică rotaţia liberă a moleculei de oxigen în cavitate este de 128 cal/mol. Pentru o moleculă într-o reţea cristalină această barieră este foarte mică.

Dacă moleculele de oxigen ar fi rigid fixate în reţea, susceptibilitatea $\varkappa$ s-ar calcula cu formula:

$$\varkappa = \frac{A}{T} \cdot \frac{\left[e^{-x} + (2/x)(1 - e^{-x})\right]}{1 + 2e^{-x}}$$

unde A este un coeficient cunoscut și x este D/kT. Termenii D provin din cuplarea spinului după axa moleculei de oxigen. D este virtual identic cu energia de separație a componentelor spinului în stare fundamentală. Această relație explică corect susceptibilitatea spinului liber la temperaturi înalte și nu este corectă pentru temperaturi joase. Notînd cu V energia potențială a moleculei de oxigen împiedicată să se rotească liber:

$$V=V_0(1-\cos 2\theta)$$

unde θ este unghiul dintre axa moleculei de oxigen și cea cu minimul de energie și ținînd seamă că relația între D (coeficient în rotație liberă) și D' (coeficientul rotației împiedicată) este:

$$D'=D(3/2<\cos^2\theta>_{med.}-1/2)$$

Fig. 10.22. Susceptibilitatea compusului β-hidrochinonei cu oxigeni.

rezultă reducerea la D la 0,73 D cu care se calculează o susceptibilitate corectă și la temperaturi joase. Valoarea lui D optimă se obține pentru $V_0/K=32°$. Susceptibilitatea este dată în fig. 10.22.

Spectrele de rezonanță nucleară de cuadrupol explică interacția unei molecule cu cîmpul înconjurător. Dacă un nucleu atomic are un spin I care depășește 1/2 atunci distribuția sarcinii pozitive pe nucleu nu este sferică și nucleul posedă un moment de cuadrupol. Într-un cîmp electric omogen un astfel de nucleu nu prezintă tendințe de vreo orientare particulară, dar într-un cîmp neomogen situația este diferită; energia nucleului depinde de orientarea cuadrupolului în raport cu cîmpul. Orientările posibile sînt cuantificate și corespund la diferitele stări energetice. Tranziții între aceste stări explică spectrul de rezonanță de cuadrupol în regiunea radiofrecvenței. Energia de interacție a cuadrupolului nuclear cu cîmpul înconjurător este proporțională cu eQq, unde e este sarcina protonului, Q — momentul de cuadrupol și q — gradientul cîmpului, $\partial^2V/\partial x^2$, V fiind potențialul pe nucleu datorit sarcinilor din afară, în timp ce x se referă la unele axe fixe. În cîmp sferic simetric, q este zero și nu se observă spectrul de cuadrupol pur. Într-o moleculă ca N_2^{14} gradientul cîmpului pe fiecare nucleu este determinat de dispoziția altor sarcini din moleculă, mai ales de electronii p. În stare lichidă sau gazoasă, datorită mișcării moleculare rapide întîmplătoare valoarea lui q pe nucleu se schimbă rapid și media sa este zero. În solid la temperaturi joase, din contră, moleculele trebuie să aibă orientări mai mult sau mai puțin fixe și gradientul cîmpului pe un nucleu nu mai este zero. Azotul solid la 4,2°K dă socoteală de o singură linie pură de rezonanță de cuadrupol la o frecvență de 3,5 Mc/s.

S-a înregistrat spectrul de rezonanță de cuadrupol al N_2^{14} în clatratul de β-hidrochinonă, între 1,5°K și 25°K, cu golurile ocupate în proporție de 0,2 la 0,8. În acest caz gradientul de cîmp pe nucleu este în esență datorit din nou moleculei de azot și deci s-a observat spectrul de rezonanță cuadrupolară în jur de 3,6 Mc/s. Însă acum spectrul posedă cel puțin șase linii cu frecvențe între 3 580,2—3 594 kc/s. Frecvențele sînt independente

de proporţia cavităţilor ocupate. Complexitatea spectrului se pune pe seama variaţiei cîmpului de la o cavitate la alta. Molecula de azot distorsionează cavităţile şi este rezonabil să se presupună că gradientul cîmpului electric care acţionează asupra unui nucleu din orice moleculă particulară de azot poate lua diferite valori, depinzînd de care cavităţi vecine se întîmplă să fie ocupate. Orice cavitate are două goluri, cele mai apropiate la distanţa de 5,6 Å, şase la distanţa şi şase la 9,5 Å 10,1 Å.

Bibliografie

1. BARRER R. M.; *Inorganic Inclusion Complexes*, în „Non-stoechiometric Compounds", L. Mandelcorn ed. Academic Press, New York, London (1964)
2. ALLEN K. W.; *J. Chem. Soc.*, 4131 (1959)
3. von STACKELBERG M., MÜLLER H. R.; *Naturwiss.*, 38, 456 (1951)
4. von STACKELBERG M., MÜLLER H. R.; *Z. Elektrochem.*, 58, 25 (1954)
5. EITEL W.; *Physikalische Chemie der Silikate*, ed. II. Leipzig, Johan Ambrosius Barth. Verlag (1941)
6. NITHOLLON P.; *Publs. Sci. et Tech. Ministère l'air*, Nr. N.T. 53 (1955)
7. BRAUNER K., PREISINGER A.; *Tschermak's mineral u. petrog.* M.H. 6, 120 (1956)
8. HENDRICKS ST. B., JEFFERSON M. E.; *Am. Mineral*, 298—301 (1938)
9. ANDERSON S., WADSLEY A. D.; *Acta Cryst.*, 14, 1245 (1961)
10. FREDENHAGEN K., SUCK M.;
11. WILSON J. A., YOFFE A. D.; *Advan. Phys.*, 18 (73), 139—335 (1969)
12. CIOMÎRTAN D.; *Teză de doctorat*, I.P.B. (1983)
13. DENT L. S., SMITH J. V.; *Nature*, 181, 1794 (1958)
14. STAVELEY L. A. K.; *Physics and Chemistry of Inclusion Complexes*, în „Non-stoechiometric Compounds", L. Mandelcorn ed. Academic Press, New York, London (1964)

11 Structura compuşilor nestoechiometrici

11.1. Caracterizare generală

Berthollet a sugerat că există compuși care nu se supun legilor proporţiilor constante și multiple ale lui Dalton. În consecință se face distincţie între compuşi *daltonidici* și *berthollidici*.

Existenţa unor cristale cu structură ideală este rară. În cele mai multe cristale reţeaua perfectă se extinde pe regiuni mici, fiind întreruptă în diferite feluri. Dislocarea rețelei sau întreruperea planelor regulate ale reţelei se poate face, de exemplu, prin înserarea între plane a unui şir suplimentar de molecule care determină o deplasare elicoidală a planelor după o axă de dislocare.

O clasă importantă de imperfecţiuni este cunoscută sub numele de *defecte punctuale* a căror regiune deranjată este localizată în jurul unei poziţii individuale din reţea. Proprietăţi ale cristalelor, ca de exemplu conductivitatea electrică și difuzia, se pot explica ţinînd seama de posibilitatea de a se crea vacanţe în reţea. Nestoechiometria [1] cristalelor poate fi asociată cu vacanţe de diferite feluri în reţeaua cristalină.

Există trei tipuri de procese prin care se pot crea vacanţe într-o reţea cristalină. Acestea vor fi ilustrate pentru o reţea ionică, dar situaţii similare se pot întîlni în orice tipuri de cristale.

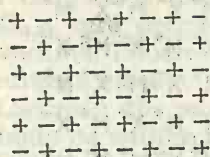
Un mod posibil constă în *deplasarea unui ion dintr-o poziţie a reţelei ionice perfecte* (fig. 11.1, *a*) *într-o poziţie interstiţială* (fig. 11.1, *b*). Acest tip de defect este cunoscut ca *defect Frenkel* [2]. Vacanţa a fost notată printr-un pătrat în reţeaua cristalină.

A doua posibilitate, propusă de Schottky [3], constă în *deplasarea ionilor din poziţiile lor normale la limita unei suprafeţe interne sau externe,* cum se observă în figura 11.2. Deoarece neutralitatea electrică a cristalului trebuie conservată, numărul vacanţelor ionice pozitive și negative formate în acest fel trebuie să fie egal.

Defectele Frenkel și Schottky sînt defecte ale reţelei intrinsece care pot fi prezente în orice cristal pur ionic peste temperatura de 0°K. Concentraţia acestor defecte depinde de temperatură. De exemplu în cristalul de NaCl la temperatura camerei, poate exista în medie un defect Schottky pentru fiecare 10^{16} ioni. Deşi ambele tipuri de defecte pot exista, energia de formare a lor este suficient de diferită într-un cristal dat,

astfel încît predomină un anumit tip de defecte față de altele. Astfel, de exemplu defectele Frenkel sînt mai probabile în halogenurile de argint și defectele Schottky sînt mai probabile în halogenurile alcaline.

Al treilea tip important de defecte este cel cauzat de *prezența unor ioni străini într-o poziție normală a rețelei cristalului*. Prezența unui ion



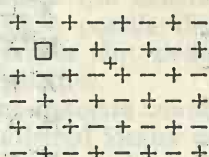


Fig. 11.1. Formarea defectelor Frenkel.

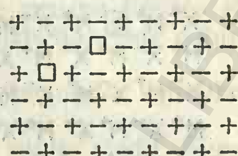


Fig. 11.2. Formarea unui defect Schottky.

impuritate cu o sarcină diferită duce la formarea vacanțelor pentru ca rețeaua cristalului să rămînă neutră. De exemplu prezența unui ion al unui metal divalent într-un cristal de clorură de sodiu va crea o vacanță pozitivă pentru ca neutralitatea electrică a cristalului să se păstreze (fig. 11.3).

Cînd se creează o vacanță într-un cristal, evident este necesară o energie foarte mică pentru un ion vecin spre a se deplasa din propria sa poziție, în vacanță. Procesul transportului ionilor în cristale se poate explica pe această bază și modelul poate da socoteală de fenomenele atribuite centrelor de culoare care s-au observat la multe cristale.

+ − + − + − + − +
− + − + − + − □ −
+ − M^{2+} − + − + − +
− + − + − + − + −
+ − + − + − + − +
− + − + − + − + −

Fig. 11.3. Vacanțe cauzate de o impuritate.

Defectele punctuale descrise anterior pot fi responsabile de nestoechiometria unui compus, însă pentru deviații semnificative de la stoechiometrie, concentrația defectelor trebuie să fie mare, comparativ cu defectele Frenkel și Schottky considerate mai sus.

În compuși binari MX dacă există vacanțe în rețea pentru componentul M dar nu sînt pentru X sau vice versa, este clar că rezultă o nestoechiometrie. Rezultă nestoechiometrie și cînd ambele tipuri de vacanțe există și una poate fi în exces față de alta. Același lucru este valabil dacă pozițiile interstițiale sînt ocupate preferențial prin una din componente.

În cristale ionice însă este imposibil ca această situație simplă să existe. Dacă există un exces de cationi, de exemplu, cristalul în întregime va fi încărcat pozitiv. Nestoechiometrie poate să apară totuși dacă orice exces de cationi care există este însoțit de un exces de electroni în cristal sau dacă un exces de anioni este însoțit de un deficit de electroni.

Pentru a exista nestoechiometrie în cristalele ionice este necesar un mecanism care să producă un exces sau deficit de electroni.

În figura 11.4 se observă o structură cu un exces de metal și cu o neutralitate electrică conservată de un electron într-o vacanță anionică sau în vecinătatea cationilor vecini.

Similar, în figura 11.5 există un exces de nemetal din cauza vacanței unei poziții de cation și în acest caz neutralitatea electrică este menținută de o sarcină suplimentară pozitivă pe un cation adiacent la locul vacant. Cînd excesul dintr-o componentă este localizat într-o poziție interstițială în rețea, se pot aplica metode similare de conservare a neutralității electrice.



Fig. 11.4. Exces de metal cu vacanță anionică.

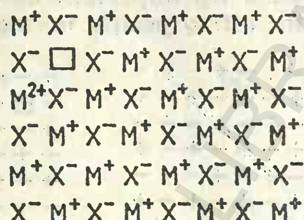


Fig. 11.5. Exces de nemetal cu vacanțe cationice.

11.2. Monoxizi nestoechiometrici

Oxizii MO ai metalelor alcalino-pămîntoase, ai metalelor de tranziție din prima serie, ai niobiului, tantalului și ai unor actinide, precum și multe sulfuri, selenuri și telururi ale metalelor din grupa a IV-a, ale lantanidelor și actinidelor cristalizează într-o rețea cu structură de tip clorură de sodiu. O listă cu unii compuși de acest tip care prezintă domenii largi de compoziție este dată în tabelul 11.1.

A fost studiat în detaliu monoxidul nestoechiometric TiO_x. E h r l i c h [4] a arătat că aceasta este o substanță în care există simultan vacanțe de

Tabelul 11.1

Oxizi și sulfuri nestoechiometrici de tip NaCl

Compus	x în MX_x	Dimensiunea la comp. MX
ZrS_x	0,9–1,9	5,24
$ZrSe_x$	1,0–1,4	romboedric
YS_x	0,9–1,0	5,47
TiO_x	0,7–1,25	4,18
VO_x	0,9–1,20	4,09
NbO_x	0,9–1,04	4,20

Tabelul 11.2

Superrețele de tip NaCl

Compus	Compoziție	Formulă
ZrS_x	$1,0<x<$ $<1,5$	$Zr_{3/4}S_{3/4}$ ($x=1$) la $Zr_{2/3}S_1$ ($x=1,5$)
TiO_x	$x=1$	$Ti_{6/7}O_{6/7}$
VO_x	$x=1,27$	$V_{4/5}O_1$

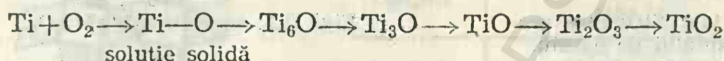
metal și de nemetal pe un domeniu larg de compoziție. La extrema bogată în metal pozițiile titanului sînt complet ocupate și trei din zece atomi de

oxigen lipsesc, ceea ce impune formula $Ti_{1,0}O_{0,7}$. La extrema bogată în oxigen, rețeaua oxigenului este completă și doi din zece atomi de titan lipsesc, ceea ce impune formula $Ti_{0,8}O_{1,0}$. Stoechiometria la orice compoziție intermediară depinde de ocuparea relativă a pozițiilor care nu sînt niciodată complet ocupate. Compoziția exactă TiO corespunde unei formule $Ti_{0,85}O_{0,85}$ care precizează că o poziție din șapte pentru fiecare element este vacantă. Deoarece vacanțele sînt aleatoare, structura este cubică pentru întreaga variație a compoziției.

Lacunele din rețea sînt datorite micșorării distanțelor reticulare, determinate de antiferomagnetismul ionilor de titan.

Oxidarea pulberii de titan are loc prin mai multe stadii. Nemetalele dizolvate (O_2, H_2, N_2, C) sînt convertite în stare atomică și implicate în formarea unor legături. Legăturile metalice puternic delocalizate sînt însoțite de legături covalente puternic localizate și metalul devine mai dur și mai fragil.

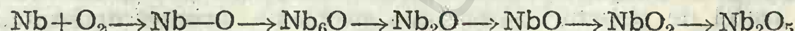
Din secvența procesului de oxidare:



$$Ti + O_2 \longrightarrow \underset{\text{soluție solidă}}{Ti{-}O} \longrightarrow Ti_6O \longrightarrow Ti_3O \longrightarrow TiO \longrightarrow Ti_2O_3 \longrightarrow TiO_2$$

Ti_6O și Ti_3O sînt compuși tipic metalici, pe cînd TiO_2 este tipic covalent. Dioxidul de titan este inert chimic și se folosește ca adaos la plastice, coloranți și cauciuc. Așa cum am văzut, nestoechiometria joacă un rol important în acest caz.

Pentru oxidarea niobiului se poate scrie următoarea secvență pentru procesul de oxidare:



$$Nb + O_2 \longrightarrow Nb{-}O \longrightarrow Nb_6O \longrightarrow Nb_2O \longrightarrow NbO \longrightarrow NbO_2 \longrightarrow Nb_2O_5$$

Oxizii Nb_6O și Nb_2O sînt compuși tipic metalici. Monoxidul NbO are o compoziție variabilă ($NbO_{0,94-1,04}$), strălucire metalică și conductivitate metalică. Dioxidul negru are, la fel, o compoziție variabilă $NbO_{1,9-2,09}$ însă este un semiconductor. Final Nb_2O_5 este mai mult sau mai puțin stabil și nu posedă conductivitate electrică. Pe măsură ce cantitatea de oxigen crește, legăturile metalice se transformă în covalente, ceea ce explică variația proprietăților oxizilor.

Monoxidul de niobiu, monosulfura de zirconiu, monoseleniura și monosulfura de ytriu se comportă asemănător. La o compoziție întîmplătoare MX, există absențe metalice și nemetalice împreună într-o relație care nu este niciodată simplă și care variază de la 1 la 10 în YS, de la 1 la 4 pentru NbO și în ZrS (tabelul 11.2).

Limita compoziției inferioare a YS și a ZrS dezordonate este aproximativ M_9S_8 dar nu există o indicație care să sugereze o relație cu structura cubică de tip Co_9S_8 formată de cîteva sulfuri ale metalelor de tranziție și ruteniului, în care există coordinație tetraedrică și octaedrică în același timp și la care nu există domenii largi de compoziție. Limita bogată în nemetal corespunde unei compoziții cu rețea completă de nemetal pentru fiecare compus și cu cît mai mare este procentajul de locuri vacante cu atît mai mare este regiunea de omogenitate.

Călirea acestor faze de temperatură înaltă poate da o superrețea care, în cazul $Nb_{3/4}$ $O_{3/4}$, este extrem de simplă, diferind de structura de tip

NaCl prin aceea că posedă aceeași dimensiune ca celula cubică, însă o simetrie mai scăzută. Aceasta este cauzată de omisiunea ordonată a unui atom de niobiu și un atom de oxigen din fiecare celulă unitară care în mod ideal are patru atomi de ambele feluri, rezultînd o coordinație plan-pătrată în jurul metalului (fig. 11.6). Asemănarea acestei structuri cu cea

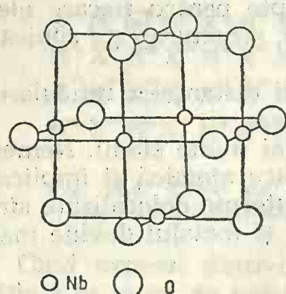


Fig. 11.6. Structura monoxidului de niobiu.

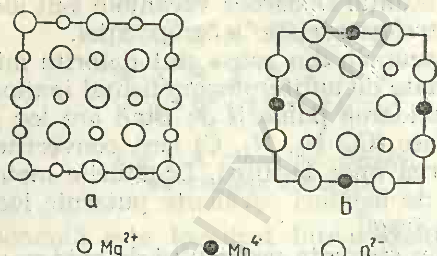


Fig. 11.7. Structura $MnMg_6O_8$.

a clorurii de sodiu este iluzorie. Rețeaua cubică se poate admite dacă atomul de niobiu care lipsește s-ar găsi în vîrfurile unui cub în care s-ar amplasa rețeaua din figura 11.6. Oxigenul lipsă ar ocupa centrul planului ecuatorial care se observă că este liber. O structură statistică (aleatoare) nu se poate prepara. Oxidul de niobiu prezintă luciu metalic și conductivitate metalică [5].

Superrețele s-au găsit pentru oxizii ordonați TiO și VO, dar există o serie de astfel de structuri și ele pun probleme, privind determinarea acestora, cu totul deosebite. Astfel, încercarea de a determina structura oxidului de titan TiO ordonat după o structură de tip NaCl a fost fără succes; totdeauna s-au găsit mici deplasări ale atomilor din pozițiile ideale care duc, probabil, la micșorarea simetriilor din jurul ambelor tipuri de vacanțe.

Compoziția M_7X_8 de tip NaCl conține vacanțe cationice regulate cu o mică scădere a simetriei ilustrată de structura $MnMg_6O_8$ (fig. 11.7). Aceasta poate reprezenta o limită de dopare a cristalelor semiconductoare cu structură de tip NaCl, ca de exemplu soluții solide ale sulfurilor metalelor rare în sulfura de stronțiu. Se observă, în figura 11.7, *a*, o pătură de NaCl, iar în *b* o pătură de același fel cu o înlocuire ionică sistematică și apariția simultană de vacanțe cationice. Structura completă a $MnMg_6O_8$ conține pături alternante de ambele feluri, cu o deplasare succesivă a originii.

În calcogenurile manganului, acesta se găsește sub formă de ioni Mn^{2+} cu configurație d^5 și cinci electroni impari. Compușii puri sînt semiconductori paramagnetici. La temperatură scăzută devin antiferomagnetici. Substituția parțială a manganului cu alte metale furnizează compuși feromagnetici: $Li_xMn_{1-x}Se$ $(0,03<x<0,10)$ $Cr_xMn_{1-x}S$ $(0<x<2/3)$.

Monoxizii feromagnetici sau antiferomagnetici de Mn, Fe, Co și Ni, toți, au domenii de omogenitate și FeO_x $(1,0<x<1,19)$, care a fost mai bine studiat, are o rețea completă de oxigen cu vacanțe ale fierului. Variabilitatea compoziției se obține nu numai prin înlocuirea fierului, ci și

prin inserția unora din acești atomi în poziții interstițiale, care prin studii de structură cristalină și magnetică, prin difracție de neutroni au fost identificate ca tetraedrice, regiunea unui defect asemănîndu-se cu un domeniu localizat al spinelului Fe_3O_4.

11.3. Dioxizi nestoechiometrici cu structură de tip rutil

Structura de tip rutil este caracteristică unor dioxizi ai metalelor tranziționale și unor difluoruri. Aceasta constă dintr-o celulă ideală sim-

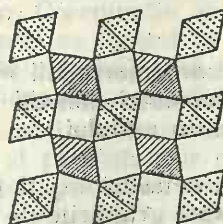


Fig. 11.8. Structura rutilului.

Tabelul 11.3

Compuși nestoechiometrici cu structura rutilului

Compus	Domenii de compoziție
TiO_x	$1,9<x<2,0$ și $1,7<x<1,8$
VO_x	$1,8<x<2,0$
MnO_x	$1,93<x<2,0$
PbO_x	$1,87<x<2,0$

plă tetragonală, cu atomii metalici coordinați octaedric de atomii de oxigen. Octaedrii sînt legați între ei prin laturi și vîrfuri. În figura 11.8 octaedrii își proiectează în jos și în sus o latură.

Există cîțiva dioxizi distorsați: VO_2, MoO_2, WO_2, TcO_2, ReO_2, NbO_2 care conțin deplasări ale atomilor ce determină formarea unor legături metal-metal, precum și oxizi ternari AB_2O_6 în care ionii metalici A^{2+} și B^{5+} sînt aranjați în structuri mari de trirutil.

Variabilitatea compoziției s-a indicat numai pentru dioxizii de Ti, V, Mn, Pb și probabil Cr. Domeniile de compoziție se observă în tabelul 11.3.

Pentru TiO_2, H a u f f e [6] a admis o eliminare statistică a unor atomi de oxigen, pe cînd H u r l e n [7] a sugerat că atomi adiționali de titan intră în golurile octaedrice prezente în structura rutilului, ipoteză care explică mai bine proprietățile fizice și cristalografice. Studii [8] ulterioare au arătat că TiO_2 este un oxid deficient în oxigen. În intervalul $1,7<x<1,9$, TiO_x conține cel puțin șapte oxizi stabili, toți preparați din reacția TiO_2 cu Ti în stare solidă, atmosferă controlată și călire. Formula generală este Ti_nO_{2n-1}, unde $n=4, \ldots 10$. Toți compușii se aseamănă între ei ca structură și sînt modificări ale structurii rutilului. Structura Ti_5O_9 conține domenii sau blocuri din structura rutilului extinse în două dimensiuni cu o lățime de cinci octaedri. Fiecare fază din seria cu 4, 5, 6, 7, 8, 9 și 10 octaedri se deosebește de celelalte prin numărul finit de octaedri din domeniul a căror structură infinită dă structura rutilului. Blocurile de octaedri finite își pun fețe în comun, rezultînd o discontinuitate între plane paralele și echidistante din structura rutilului. Împerecherea fețelor oc-

taedrilor de la limita domeniilor reduce raportul oxigen la titan, fără a schimba numărul de coordinaţie al ionului metalic sau să creeze poziţii vacante ale oxigenului.

O serie analogă s-a găsit pentru V_nO_{2n-1} (n=4—8). Majoritatea oxizilor uraniului sînt faze oxidice cu domenii diferite de compoziţie. Dioxidul de uraniu (UO_2) fixează oxigen în interstiţiile reţelei chiar la temperatura camerei, conducînd la oxizi de forma UO_{2+x}, iar la temperaturi ridicate pierde oxigen, obţinîndu-se faze oxidice de tipul UO_{2-x}. Mulţi dioxizi ai actinidelor formează specii nestoechiometrice. Faza oxidică UO_{2+x} cristalizează în reţea cubică de tip fluorină. Pe baza determinărilor de conductibilitate electrică s-a stabilit că specia UO_{2-x} este semiconductor de tip n, în timp ce specia UO_{2+x} este semiconductor de tip p.

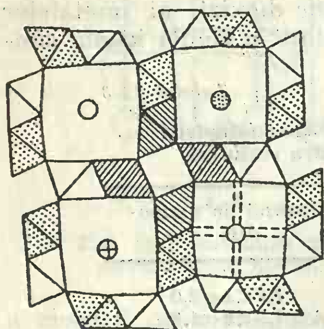


Fig. 11.9. Structura hollanditului.

11.3.1. Oxizi ternari interstiţiali $M_x^IMO_2$ nestoechiometrici derivaţi din structura rutilului

Un grup de opt octaedri legaţi doi cîte doi printr-o faţă şi apoi grupurile de doi octaedri legaţi prin vîrfuri, ca în figura 11.9, formează o structură care extinsă indefinit este de tip rutil, după împerecherea unor laturi, cu formarea unei carcase cu formulă MX_2. Rezultă astfel o structură tunel. Canalele respective constituie poziţii potenţiale pentru ioni sau molecule cu dimensiuni adecvate. O poziţie unică într-un tunel este un cub şi dacă toate aceste poziţii sînt ocupate, compusul ionic ternar are formula $M_2^IM_8X_{16}$ sau $M_{0,25}^IMX_2$. Această structură a fost găsită pentru grupul de minerale de tip hollandit $M_xMn_8O_{16}$, unde M^I este un ion Ba^{2+} K^+, Pb^{2+} etc. Oxohidroxidul de fer (III) FeOOH cu compoziţie slab definită conţine totdeauna apă liberă şi uneori clor. Se ştie că are structura hollanditului. Octaedrii din fer şi oxigen formează o structură gazdă care conţine ioni de clor. Se presupune că aceştia sînt legaţi prin atomii de hidrogen de atomii de oxigen ai peretelui tunelelor. Aceste tunele sînt mari pentru a putea conţine molecule de apă. Flexibilitatea considerabilă a compoziţiei este asociată cu proporţia de apă şi de clor care afectează numărul de legături de hidrogen.

11.4. Dioxizi nestoechiometrici $MO_{2\pm x}$ cu structură de tip fluorină

Structura fluorinei constă dintr-un cub cu feţe centrate pentru ionii M, iar ionii X formează un cub mic în cubul mare. Un cation M este coordinat de opt anioni X. Cuburile se leagă prin împerecherea laturilor. Această structură este adoptată de multe fluoruri şi oxofluoruri, de dioxizii ceriului, prazeodimului şi terbiului şi ai actinidelor de la toriu la americiu.

Compușii nestoechiometrici posedă raportul oxigen : metal fie crescut fie micșorat.

Toate lantanidele formează oxizi de tipul La_2O_3. Ceriul, praseodimul și neodimul formează și dioxizi LnO_2 iar samariul, europiul și terbiul formează și monoxizi LnO. La aceștia se adaugă o serie de oxizi nestoechiometrici ai ceriului, praseodimului și terbiului. Oxizii de forma La_2O_3 sînt de trei tipuri: *A*-hexagonală, *B*-monoclinică și *C*-cubică. Formele *A*, *B* și *C* se găsesc la praseodim, neodim și samariu. Formele *B* și *C* la europiu, gadoliniu și disprosiu. Forme *A* și *C* se găsesc la oxizii lantanului și ceriului, iar Pr, Tb, Ho, Er, Tm, Yb și Lu formează oxizi numai de tipul *C*.

Aranjamentul atomilor în structura *C*-cubică se aseamănă cu cel din fluorină și poate fi considerat că formează o superrețea simplă unde lungimea axei se dublează datorită omisiunii ordonate a unui sfert de atomi de oxigen. Coordinația atomilor metalici este de două feluri: fiecare are șase oxigeni ca liganzi în vîrfurile cubului (care ocupă șase din cele opt vîrfuri ale cubului), însă doi atomi ai unei diagonale a feței unuia și doi ai unei diagonale a cubului celuilalt sînt omiși.

S-au obținut soluții solide între dioxizi cu structura fluorinei și sesquioxizi ai pămînturilor rare hexagonali și cubici în care reducerea valenței rețelei metalice complete de tip fluorină creează vacanțe de oxigen. Astfel în CeO_2—Y_2O_3 și PrO_2—Y_2O_3 apar liniile unei superrețele cubice cu compoziția $(Ce_{0,85}Y_{0,13})O_{1,925}$, ceea ce indică faptul că este prezentă o anumită ordonare a rețelei defecte în oxigen.

Structura pyrochlorului este adoptată de compoziții de tipul $M_2^I M_2X_7$, unde metalele M^I și M au valențele 2 și 5 sau 3 și 4, la care se adaugă un criteriu geometric privind dimensiunile ionilor. Lungimea laturii celulei cubice sau pseudocubice este dublă decît cea a fluorinei. Ionii M^I și M sînt ordonați de obicei în locurile lor proprii, formîndu-se o subrețea ortogonală. Un anion din fiecare opt lipsește regulat și cei ce rămîn sînt deplasați cu o distanță apreciabilă de la pozițiile ideale ale fluorinei. Ionul mai voluminos, M^I, este înconjurat ca în fluorină, de opt oxigeni într-un cub deformat și M într-un cub în care doi atomi de pe o diagonală a cubului sînt înlăturați.

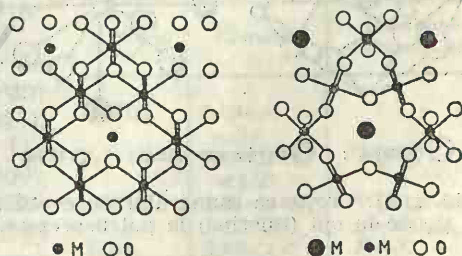


Fig. 11.10. Structura fluorinei și pyrochlorului.

Structura intermediară între fluorină și cea de tip *C*-La_2O_3 constă dintr-o rețea gazdă M_2O_6 de octaedri distorsionați. Cei doi ioni M^I împreună cu al șaptelea oxigen nu sînt esențiali pentru stabilitatea sa. Numărul de oxigeni variază de la 6 la 7 dacă și numărul ionilor M^I variază corespunzător. Rezultă, în general, formula $M^I_{1+x}M_2O_{6+x}$ cînd M^I este divalent sau $M^I_{1+x}M_2O_{6+y}$ cînd M^I este trivalent (fig. 11.10). În figura 11.10 legăturile sînt trasate între metal și oxigen din poziții echivalente.

Există foarte multe elemente care dau această structură. Astfel, de exemplu cînd M este Ti atunci M^I poate fi Y, Sm, Gd, Dy și Yb sau cînd

M este Zr (ca ZrO_2) atunci M^I poate fi La, Sm, Nd, Y și Ce^{3+}. Dioxidul de zirconiu (ZrO_2) și dioxidul de hafniu (HfO_2) sînt singurii oxizi gazdă care pot fi puși în relație cu structura fluorinei și în care numărul de coordinație al metalului este șapte.

Sistemul ZrO_2—Gd_2O_3 conține o regiune cu o substituție statistică a zirconiului cu gadolinul, formînd o soluție solidă $(Zr_{1-x}Gd_x)O_{2-x/2}$ de tip fluorină-C-La_2O_3.

11.4.1. Oxizi nestoechiometrici intermediari între structura fluorinei și cea a trifluorurii de bismut

Se știe că fluorina naturală include mari cantități de ioni Y^{3+}, ceea ce a determinat analiza sistemului CaF_2—YF_3 pentru a pune în evidența formarea soluției solide MF_{2+x}. Prin măsurători de densitate și raze X s-a arătat [9] că structura fluorinei poate include anioni adiționali în poziții goale, formate de șase cuburi (fig. 11.11), fiecare ion supranumerar devenind parte a vecinătății tuturor celor șase atomi metalici care îl înconjoară.

Trifluorura de bismut (BiF_3) are structura fluorinei cu toate aceste poziții ocupate de fluor. Multe fluoruri, oxofluoruri și oxizi formează faze nestoechiometrice intermediare între forma sa hexagonală (tysonit) și o varietate defectă BiO_xF_{3-2x}. Reprezentanți ai acestor faze sînt dați în tabelul 11.4. Toți reprezintă soluții solide.

Fazele identificate în regiunea U_3O_8 (α—U_3O_8 ortorombic, β—U_3O_8 ortorombic) și α—UO_3 (hexagonal) $UO_{2,9}$ (ortorombic) și $UO_{2,83}$ (hexagonal) sînt toate patru similare și arată că pozițiile uraniului sînt

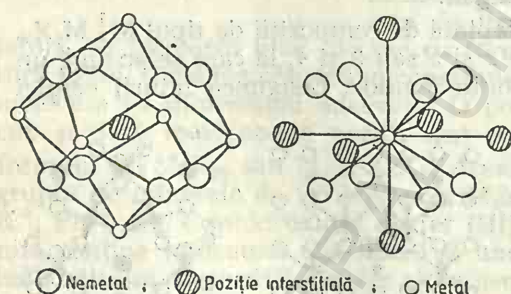


Fig. 11.11. Creșterea numărului de coordinație de la opt (fluorină) la patrusprezece.

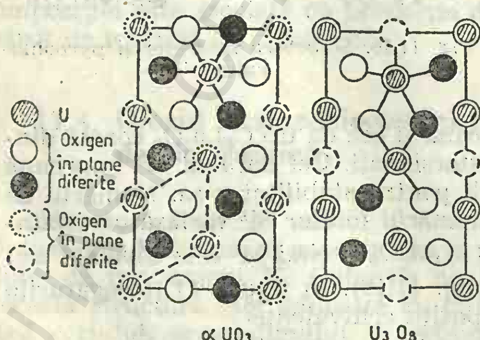


Fig. 11.12. Structura unor oxizi ai uraniului.

Tabelul 11.4

Compuși tip fluorină cu exces de nemetal

Sistem	Compus	Compoziție
PbF_2-BiF_3	$(Pb, Bi)F_x$	$2,0<x<<3,0$
$KF-ThF_4$	$(K, Th)F_x$	$2,0<x<<2,2$
$LaF_3-La_2O_3$	$La(O, F)_x$	$2,0<x<<2,45$
$La_2O_3-U_3O_8$	$(La, U)O_x$	$1,8<x<<2,4$
$SrCl_2-LaCl_3$	$(Sr, La)Cl_x$	$2,0<x<<2,23$

identice, cu excepţia unor mici deplasări ale atomilor din gruparea hexagonală a α—UO_3.

Structura α—UO_3 conţine un atom de uraniu cu o vecinătate octaedrică distorsată în care este considerat hexavalent şi alţi doi probabil pentavalenţi cu şapte oxigeni vecini, grupaţi ca o bipiramidă pentagonală. Cele mai multe distanţe între metal şi doi atomi de oxigen din vîrfuri formează lanţul legat puternic U-O-U-O. Oxigenii reprezentaţi cu linii întrerupte în figura 11.12 pot fi omişi pentru a se obţine celula şi formula caracteristică U_3O_8 [10]. Sistemul U—O este mai complex.

11.5. Oxizi nestoechiometrici derivaţi din structura trioxidului de reniu

Trioxidul de uraniu, δ-UO_3, unele fluoruri şi oxofluoruri de tip MX_3 ale Ti, Nb, Mo şi Ta au o structură cubică simplă de tip ReO_3, în care octaedri regulaţi metal-oxigen (şi/sau fluor) îşi împerechează toate cele şase vîrfuri.

Oxidul δ-UO_3 este deficitar în oxigen, însă regiunea sa de omogenitate nu este cunoscută. Trioxidul de wolfram, WO_3, există în cîteva forme, multe dintre ele au structuri similare, în principiu cu cea a ReO_3, reţeaua wolframului este neregulată şi natura exactă a distorsiunilor este funcţie de temperatură. Oxizii de molibden şi wolfram în stări inferioare de oxidare au domenii de compoziţie, la temperaturi superioare, date în tabelul 11.5.

Tabelul 11.5

Compoziţia fazelor ordonate ale oxizilor de molibden şi wolfram

Compus	Domenii	Oxid stoechiometric
α-WO_x	$2,98<x<$ $<3,0$	
β-WO_x	$2,83<x<$ $<2,90$	$W_{20}O_{58}$
γ-WO_x	$2,66<x<$ $<2,72$	$W_{18}O_{49}=$ $=WO_{2,72}$
MoO_x	$2,65<x<$ $<2,75$	$Mo_{17}O_{47}=$ $=MoO_{3,763}$ $Mo_{10}O_{28}=$ $=MoO_{2,800}$

Au fost puşi în evidenţă o serie de omologi structurali WO_3 (cu $x=3,00$ din formula MO_x), $(Mo, W)_{14}O_{41}$ ($x=2,929$), $(Mo, W)_{12}O_{35}$ ($x=2,917$); $(Mo, W)_{11}O_{32}$ ($x=2,909$), $(Mo, W)_{10}O_{29}$ ($x=2,900$), Mo_9O_{26} ($x=2,889$) şi Mo_8O_{23} ($x=2,875$) din care unii sînt oxizi micşti. Oxizii molibdenului şi wolframului mai pot fi reprezentaţi prin formula generală $(Mo, W)_nO_{3n-1}$.

Dacă ne imaginăm că structura ReO_3 este supusă unor solicitări, atunci o regiune se poate deplasa într-o altă poziţie, în care se leagă mai bine porţiunile prin laturi ale octaedrilor decît prin vîrfuri, ca în figura 11.13. Valoarea lui n din formula de mai sus reprezintă numărul de octaedri deplasaţi, care formează un bloc şi în care la discontinuităţile respective, cîte doi octaedri sînt legaţi printr-o faţă. Astfel, în Mo_9O_{26} există blocuri în care nouă octaedri au fost deplasaţi.

Oxidul $W_{18}O_{49}$ este o fază stoechiometrică reprezentînd compoziţia limită superioară a γ—WO_x ($2,66<x<2,72$), care este în corelaţie structurală cu $Mo_{17}O_{47}$ şi $Mo_{10}O_{28}$. Cei mai mulţi atomi metalici pentru toţi cei

trei compuși sînt coordinați octaedric cu oxigen și unii din acești octaedri sînt legați în cercuri de cinci. Ciclurile de cinci proiectează tuneluri pentagonale în care intră atomi de oxigen precum și ioni metalici adiționali. Aceștia din urmă au deci numărul de coordinație șapte. În afară de fragmentele care conțin un aranjament pentagonal al octaedrilor, se pot forma hexagoane deformate, triunghiuri și pătrate. Aceste structuri au o mică

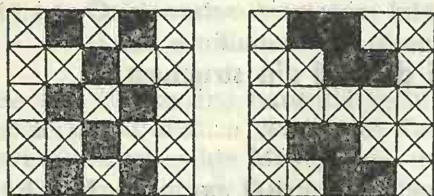


Fig. 11.13. Legarea octaedrilor prin vîrfuri și laturi.

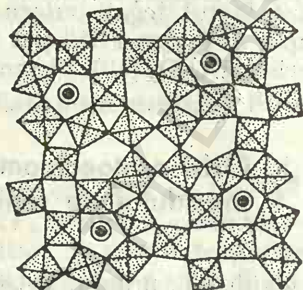


Fig. 11.14. Structura $Mo_{14}O_{47}$.

legătură cu structura ReO_3 sau cu alta derivată din acesta, unde în ambele cazuri împachetarea anionilor este regulată.

În cazul $Mo_{17}O_{47}$ octaedrii sînt grupați în cercuri de cinci și șase, unele conținînd atomi de metal și de oxigen suplimentari, desenați, ca cercuri mici sau mari în figura 11.14.

Limita omologilor MnO_{3n-1} apare la membrul $n=8$ ($MoO_{2,875}$), care nu a fost recunoscut în faze stabile sau ordonate și poate fi considerat ca fiind o regiune nestoechiometrică.

11.5.1. Oxizi ternari nestoechiometrici bazați pe structura perowskitului

Un ion M prezent în centrul unei cavități existentă în structura trioxidului de reniu are coordinația doisprezece, formată de doisprezece vecini pe mijlocul laturilor unui cub și opt vecini echidistanți care formează vîrfurile unui cub (proiectat ca un pătrat în figura 11.15, *a*), împreună cu patru atomi de oxigen adiționali pe centrul a patru fețe de cub. Dacă toate cavitățile sînt pline, compusul are formula MBO_3 a perowskitului (fig. 11.15, *b*). Simetriile care reflectă deplasări ale atomilor de la forma cubică ideală pot fi romboedrice, tetragonale, ortorombice și chiar monoclinice, depinzînd de volumul relativ al ionilor, de vacanțele M și B care sînt independente și de polarizabilitățile lor.

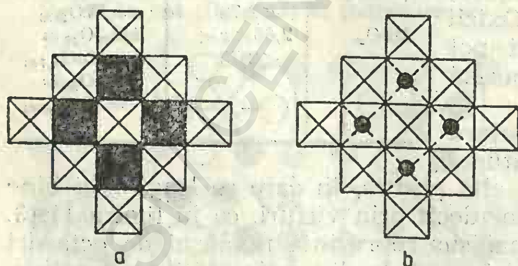


Fig. 11.15. Structura ReO_3 și perowskit.

Perowskiţii sînt materiale tehnice importante. Proprietăţile feroelectrice, magnetice şi semiconductoare depind de compoziţia lor şi sînt influenţate de substituţia ionică parţială cu alte elemente care, ca şi temperatura, pot afecta simetria cristalină. Faze cu modele de difracţie asemănătoare perowskitului pot să nu corespundă totdeauna unei structuri tip perowskit şi reflecţiile suplimentare pot fi datorate ordonării atomilor substituenţi sau defectelor de reţea care pot fi de cîteva feluri. Perowskiţii nestoechiometrici pot fi deficienţi fie în M cînd pot fi reprezentaţi prin formula M_xBO_3, fie în oxigen cînd pot fi reprezentaţi prin formula MBO_{3-x}.

O primă categorie o formează oxizii ternari de wolfram M_xWO_3. Fazele cubice şi pseudocubice nestoechiometrice împreună cu oxizii tetragonali şi hexagonali de wolfram se numesc *bronzuri de wolfram* din cauza proprietăţilor şi aspectului metalic. Există aceeaşi structură şi proprietăţi pentru compuşi care conţin alte elemente decît wolframul. Există compuşi cu compoziţii şi structuri diferite care pot avea proprietăţile bronzurilor şi există compuşi cu structura bronzurilor de wolfram care nu se aseamănă prin proprietăţi.

Tabelul 11.6

Bronzuri cubice şi pseudocubice

Compus	Compozitie	Simetrie
Li_xWO_3	$0,31<x<$ $<0,57$	Cubic
Li_xWO_3	$x=0,3-0,4$	Tetragonal
Na_xWO_3	$0,26<x<$ $<0,93$	Cubic
Na_xWO_3	$x=0,1$	Tetragonal
Cu_xWO_3	$0,26<x<$ $<0,77$	Ortorombic $x=0,26$ Triclinic $x=0,77$
Ag_xWO_3	$x=0,01$	
La_xTiO_3	$0,67<x<$ $<1,0$	Cubic
Sr_xNbO_3	$0,7<x<$ $<0,95$	Cubic

Proprietăţile bronzurilor sînt culoare (galben la negru), luciu, conductibilitate electrică metalică, semiconductivităţi, domeniu larg de omogenitate datorit unei reţele gazdă stabilă şi rezistentă la atacul cu acizi neoxidanţi.

Caracteristicile unor bronzuri cubice şi pseudocubice se prezintă în tabelul 11.6.

Bronzul de sodiu (Na_xWO_3) nu posedă compoziţia cu $x=1$ care ar corespunde structurii perowskitului. Deoarece sînt dovezi prin raze X că simetria este cubică pe întreg domeniul ($0,32<x<0,93$), aceasta demonstrează că variaţia compoziţiei se obţine fără ordonări de vre-un fel. Coeficientul de dilatare termică variază brusc între 200—300°C, ceea ce reflectă o schimbare de simetrie. Se pare că indicaţiile asupra structurii cubice ordonate, indicaţii date de razele X, nu sînt reale, ci reflectă subreţeaua de wolfram care domină difracţia de raze X, ionii de sodiu şi oxigen, dacă sînt în poziţii mai puţin simetrice, nu se observă decît prin alte metode.

În toate bronzurile ionii metalici ai reţelei gazdă trebuie să fie capabili de o valenţă dublă. Ionul oaspete din poziţia centrală a reţelei eliberează electroni liberi care nu sînt captaţi de ionii reţelei gazdă, ci sînt distribuiţi pe întreaga structură. Se poate ca o fracţiune din electronii de valenţă cu o energie mai ridicată să ocupe un nivel de impuritate foarte apropiat sau chiar în banda de conducţie.

Există o serie de compuşi de tip MBO_{3-x}, deficienţi în oxigen, cu structura perowskitului, ca de exemplu $SrTiO_{2,5}$ şi $SrVO_{2,5}$ în care o şesime din atomii de oxigen sînt lipsă la întîmplare.

Dacă oxigenul este îndepărtat dintr-o structură compactă, atomul metalic la care el s-a legat înainte va fi foarte nesimetric şi este de aşteptat un aranjament local. Atomul B metalic trebuie să fie capabil să existe în două feluri de coordinaţie cu oxigenul, octaedrică şi penta-, tetra-, tri- sau bicoordinat în fazele deficiente în oxigen. Vanadiul pentavalent este cunoscut ca formînd legături octaedrice, trigonal bipiramidale sau tetraedrice.

În compusul $CaFeO_{2,5}$ ($=Ca_2Fe_2O_5$) un şir complet de oxigeni din structura perowskitului sînt eliminaţi în mod regulat. Deplasările care însoţesc atomii rămaşi în aceleaşi plane impun coordinaţia tetraedrică a ionilor de fer. Pentru ionii de calciu rezultă coordinaţia opt sau nouă, dar nu doisprezece ca în perowskit (fig. 11.16). Oxigenii s-au pierdut din şirul central de octaedri şi cei care au rămas s-au regrupat în tetraedri.

Există oxizi de tip M_xBO_3 cu structuri tetragonale şi cu structuri hexagonale. O fază tetragonală a bronzului de sodiu al wolframului are formula $Na_{0,3}WO_3(0,25<x<0,38)$. Octaedrii de wolfram sînt legaţi prin vîrfuri într-o reţea cu formula WO_3, care conţine spaţii goale pătratice şi pentagonale ce derivă dintr-o proiecţie a unor poziţii cubice de tip perowskit şi tunele cu cinci laturi care sînt dispuse perpendicular prin structură (fig. 11.17). Octaedrii par să fie rearanjaţi pentru a crea spaţii largi pentru metalele alcaline.

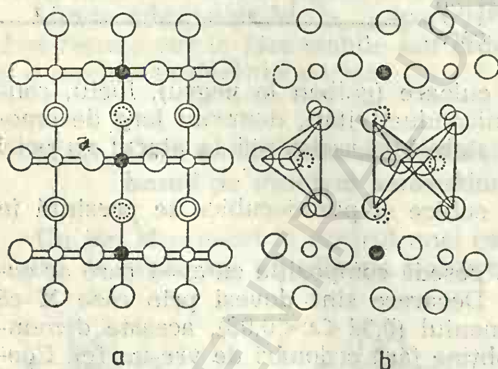
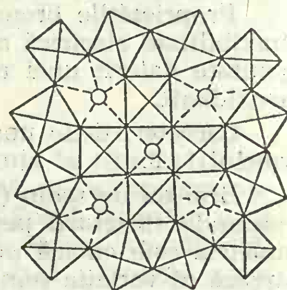


Fig. 11.16. Structura perowskitului (*a*) şi a $Ca_2Fe_2O_5$ (*b*).


Fig. 11.17. Structura $M_{0.3}WO_3$.

Formula bronzurilor tetragonale este $M^{I}_{0,2}\,M^{II}_{0,04}WO_3$, unde M^I este fracţiunea de goluri cubice (număr de coordinaţie 12) şi M^{II} de poziţii tunel de prismă pentagonală (15-coordinată). Evident, acestea două sînt numai parţial ocupate de metale alcaline.

O superreţea a bronzului de sodiu tetragonal poate fi cauzată de preferinţa sodiului pentru poziţiile M^I. Există şi alte bronzuri tetragonale: $K_xWO_3(0,48<x<0,54)$, $(K, Na)_xWO_3(0,21<x<0,56)$, $Pb_xWO_3(0,17<x<0,35)$ etc.

Compusul feroelectric $PbNb_2O_6$ ortorombic, la temperatură ridicată, trece într-o structură similară bronzurilor tetragonale de wolfram.

Altă clasă de bronzuri de wolfram, $M_xWO_3(0<x<0,33)$, este formată din poliwolframații de potasiu, rubidiu și cesiu cu structură hexagonală. Octaedrii de wolfram-oxigen formează o rețea gazdă în care se împerechează toate cele șase vîrfuri ale octaedrilor similare și se grupează în cercuri de șase membri creîndu-se tunele prin cristal într-o direcție (fig. 11.18). Metalele alcaline, potasiul, rubidiul, sau cesiul, sînt plasate în tunele și au numărul de coordinație 12 sau poate 18, format din atomii de oxigen. Cînd toate golurile sînt ocupate compusul corespunde formulei $M_{0,33}WO_3(M=K,\ x=0,27,\ M=Rb,\ x=0,29$ și $M=Cs,\ x=0,32)$.

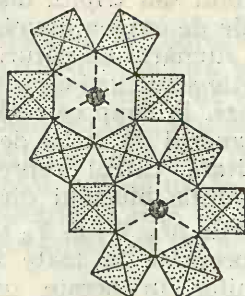


Fig. 11.18. Structura bronzurilor hexagonale de wolfram.

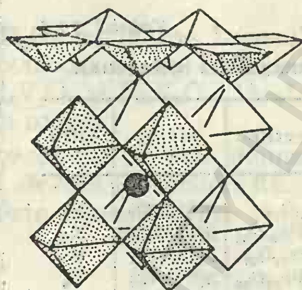


Fig. 11.19. Structura $Bi_2MB_2O_9$.

O succesiune regulată de pături perowskit cu pături de alt tip a fost studiată de Aurivillius [11] și este formată din oxizii cuaternari $(Bi_2O_2)^{2+}(M_{n-1}B_nO_{3n+1})^{2-}$, unde $M=Ca$, Sr, Ba, Pb, K, Na, Bi și $B=Ti$, Nb, Ta. Compușii cu $n=2$, 3, 4, 5 conțin doi, trei, patru și cinci pături de octaedri BO_6, care își împerechează vîrfurile și ionii M sînt în pozițiile interstițiale 12-coordinați. Pentru orice fază, aceste pături multiple perowskitice sînt separate de straturi $(Bi_2O_2)^{2+}$ care constau din piramide pătrate BiO_4 care își împerechează laturi (fig. 11.19). Cînd $n=1$ structurile piramidale alternează cu o singură pătură de octaedri și nu există loc pentru ionii M. Această fază s-a preparat ca o oxiclorură ($Bi_2B(O,F)_6$; $B=Ti$, Nb, Ta). Feroelectricitatea este asociată cu structura perowskitului și există în compușii cu $n=2$, 3, 4 și 5.

O serie de faze oxidice, hexagonale, nestoechiometrice MBO_{3-x}, $M=Ba$ și $B=Fe$, Co, Ni, sînt deficiente în oxigen.

11.6. Oxizi nestoechiometrici cu structură spinelică MB_2O_4

Spinelii adoptă o structură cubică compactă a atomilor de oxigen în care metalul M ocupă o optime din golurile tetraedrice și B ocupă o doime din golurile octaedrice. Mai mult de 22 elemente în diferite combinații formează faze spinelice. Puține sînt deviate de la structura ideală MB_2O_4.

Sistemele ternare $BaO—Fe_2O_3—BO$ ($B=Mg$, Fe^{2+}, Co, Ni, Zn) formează un mare număr de oxizi ferimagnetici, corelaţi ca structură cu spinelii, dar de simetrie hexagonală.

Oxizii ferimagnetici hexagonali care conţin elemente din structura spinelilor sînt prezentaţi în tabelul 11.7. Coloana a treia din tabelul 11.7 indică dublul sau triplul distanţei dintre păturile de oxigen (de circa 2,35 Å), iar a este numărul de pături de oxigen din blocurile structurii caracteristice ale fiecărei faze, în timp ce celălalt factor, b, este numărul de astfel de blocuri în celula unitară. Cifrul reprezintă faza şi dimensiunile blocului din fază.

Tabelul 11.7

Oxizi ferimagnetici hexagonali

Simbol	Compoziţie	$n(a \cdot b)$	Cifru
M	$BaFe_{12}O_{19}$	2(5 ·2,33)	M_5
X	$Ba_2B_2Fe_{28}O_{46}$	3(12 ·2,33)	X_{12}
W	$BaB_2Fe_{16}O_{27}$	2(7 ·2,34)	W_7
Y	$Ba_2B_2Fe_{12}O_{22}$	3(6 ·2,42)	Y_6
Z	$Ba_3B_2Fe_{24}O_{41}$	2(11 ·2,38)	Z_{11}
U	$Ba_4B_2Fe_{36}O_{60}$	3(16 ·2,36)	U_{16}

Blocurile M_5, W_7 şi Y_6 sînt blocuri primare prezente în toate fazele. Poziţia atomilor în aceste unităţi este strîns legată de structura spinelului (S), diferită fiind substituţia unui oxigen cu un atom de bariu. Atomii de fer sînt în trei feluri de poziţii tetraedrice şi octaedrice în partea spinelică a blocului şi pentacoordinate ca bipiramidă trigonală în păturile care conţin ioni de bariu (B). Proiecţiile M_5, W_7 şi Y_6 conţin axa c (fig. 11.20). Cercurile mici reprezintă Fe în goluri tetraedrice şi octaedrice, cercurile mici pline reprezintă Fe în goluri pentagonale, cercuri mari pline reprezintă Ba, iar cele mari goale oxigen.

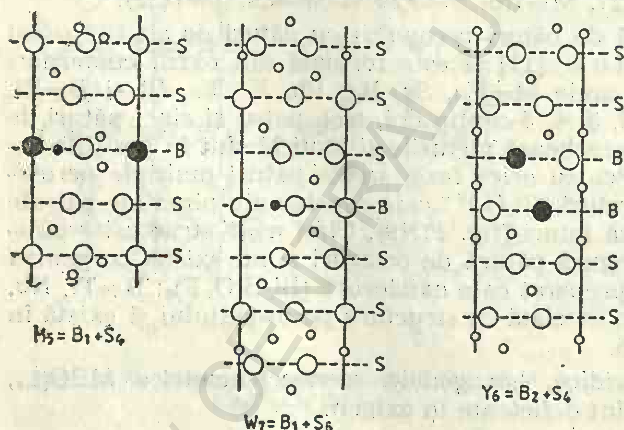


Fig. 11.20. Blocuri feromagnetice de spineli.

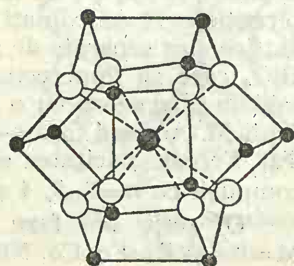


Fig. 11.21. Structura $Na_xPt_3O_4$.

În M_5 există patru pături de oxigen, ca în spinel, şi una de oxigen plus bariu cum arată notaţia $M_5=B_1+S_4$. Faza poate fi reprezentată prin secvenţa $—S_4—B_1—S_4—B_1—$.

Oxidul ternar $Na_xPt_3O_4$ nestoechiometric constă dintr-o structură cubică Pt_3O_4 gazdă în care fiecare faţă a cubului oxigenilor este legată cu o faţă a altui cub prin atomii de platină care se leagă astfel încît să for-

meze lanțuri liniare care nu se intersectează în direcția axelor cubului (fig. 11.21). Ionii de sodiu ocupă centrul cubului. Compusul este stabil dacă sodiul este prezent sau nu și are un domeniu de compoziție $0<x<1$. Compusul conține totdeauna apă care împreună cu sodiul completează golurile cubice. Deoarece conduce curentul electric, este considerat un bronz.

Prin reducerea în hidrogen a $Na_2Ti_2O_7$ se obține bronzul Na_xTiO_2, $0<x<0{,}25$ avînd o structură gazdă de octaedri de tip TiO_2, cu sodiul în tunele. Se cunosc bronzuri de vanadiu $M_xV_2O_5$ și $M_xV_3O_8$ (M=Li, Na, Ag). Oxizii de niobiu Nb_2O_{5-x} sînt deficienți în oxigen.

Pentaoxidul de diniobiu (Nb_2O_5) stoechiometric este diamagnetic. Pe măsură ce scade conținutul în oxigen el devine paramagnetic. Din punct de vedere electric el este un izolator. Prin abatere de la stoechiometrie devine semiconductor de tip *n*.

11.7. Sulfuri, selenuri, telururi nestoechiometrice

Se cunoaște un număr mare de sulfuri nestoechiometrice. Principalele sisteme pot fi caracterizate prin formulele: $(Ti, Zr, Hf)S_x$; $Nb_{1\pm x}S$; $(Ta, Nb)_{1+x}S_2$; $Fe_{1\pm x}S$; $(Co, Ni)_{1-x}S$; $(Ti, V, Cr, Ni, Tl, Zr, Hg)S_x$ și altele.

Menționăm următoarele sisteme de selenuri nestoechiometrice caracterizate prin formulele: $Hg_{1+x}Se$; $Ga_{2-x}Se_3$; $TiSe_{1\pm x}$; $Ti_{1+x}Se$; $Zr_{1+x}Se_2$; $V_{1+x}Se$; MSe_x (M=V, Ti, Nb, Zr); $Nb_{1+x}Se_2$; $Ta_{1+x}Se_2$; $Fe_{1-x}Se$; $Co_{1-x}Se$; $NiSe_{1+x}$; $FeSe_{1+x}$; $M_{1-x}X_2$ (X=S, Se, Te) și M un metal platinic etc.

Se cunosc, de asemenea, telururi nestoechiometrice care pot fi formulate în mod general astfel: TeM_x (M=V, Co, Ni, Tl); $Cu_{2-x}Te$; $Ti_{1+x}Te_2$; $V_{1+x}Te_2$; $Fe_{1+x}Te$; $CrTe_{1+x}$; $Ni_{1+x}Te_2$; $Ni_{3+x}Te_2$; MTe (M=Ti, Zr, Rh, Hf, Ta) etc.

Sulfurile, selenurile și telururile unui număr mare de metale de tranziție, în care nemetalul formează o rețea hexagonal compactă, tind să formeze structuri de tip AsNi cînd au compoziția MX și structura $Cd(OH)_2$ cînd au compoziția MX_2.

Faza nestoechiometrică $Co_{1-x}S$ este stabilă deasupra temperaturii de 467°C, în domeniul $0{,}5\leqslant x\leqslant 0{,}14$ la 597°C și $0{,}01\leqslant x\leqslant 0{,}09$ la 647°C. Este metalică, avînd un paramagnetism independent de temperatură. Faza $Co_{1-x}S$ bogată în metal are o structură tip NiAs, iar faza $Co_{1-x}S$ bogată în sulf constă dintr-o superstructură tip NiAs.

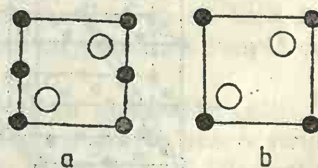
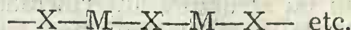


Fig. 11.22. Proiecții (110) din NiAs (*a*) și $Cd(OH)_2$ (*b*).

Atomii metalici din structura NiAs ocupă interstițiile octaedrice ale rețelei de sulf care, privită perpendicular pe axa *c*, formează o succesiune de pături de atomi de același fel (fig. 11.22, *a*):


—X—M—X—M—X— etc.

M și X fiind metalul și nemetalul respectiv. Dacă atomii metalici sînt îndepărtați din fiecare a doua pătură fără a perturba atomii de sulf, secvența păturilor devine (fig. 11.22, *b*):



$$\ldots X—M—X \ldots X—M—X \ldots$$

Metalul care rămîne este în pozițiile octaedrice formate de două pături de atomi de sulf și aceste pături puternic legate se împachetează pur și simplu. Acestea sînt structuri limită ale unui compus berthollidic cu un mare domeniu de variație a compoziției. Această variație se obține prin adiția statistică a atomilor metalici adiționali în pozițiile octaedrice dintre păturile structurii de tip $Cd(OH)_2$, pînă cînd ele sînt complet ocupate, sau invers, prin eliminarea atomilor metalici statistic din păturile alternante ale structurii de tip AsNi, ceea ce implică diferențe de un anumit fel în legarea atomilor de diferite metale în cele două pături.

S-a arătat, prin studii mai vechi, că în unele cazuri (Co—Te, Ni—Te, Ti—Se, Ti—Te) există o tranziție completă între cele două tipuri de structuri menționate. Apoi s-a arătat că o serie de linii de difracție în unele cazuri nu au putut fi explicate în cadrul unei rețele hexagonale caracteristică celor două structuri de mai sus. Aceste linii nu au putut fi atribuite nici unor faze cu impurități, ci unor superstructuri.

Densitatea calculată și observată pentru compoziția $VS_{1,0}$ se poate explica numai presupunînd celula unitară că ar conține formula $V_{6/7}S^{6/}$ ceea ce implică faptul că un atom din fiecare fel din șapte este exclus din structură, evident fără nici o regularitate.

În 1953 Bertant [12] a arătat că *pirotina* (Fe_7S_8) are o structură esențială de tip AsNi, cu o rețea completă de atomi de sulf. Un atom de fer din fiecare patru este eliminat din fiecare a doua pătură de metal și acestea sînt ordonate spre a da un cristal de simetrie monoclinică (fig. 11.23).

Pentru structura Cr_2S_3 se observă (fig. 11.24) că vacanțele de atomi metalici dintr-un strat alternează cu straturi complete de atomi metalici.

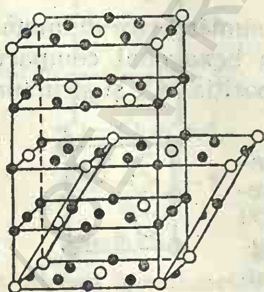


Fig. 11.23. Pături metalice defecte din Fe_7S_8.



Fig. 11.24. Structura Cr_2S_3.

În proiecția respectivă atomii de sulf sînt eliminați pentru claritate. Din stratul cu vacanțe lipsesc doi atomi metalici din trei. Vacanțele formează o rețea regulată.

Calcogenuri ordonate cu structură intermediară între tipul AsNi și $Cd(OH)_2$ și rețea normală de atomi de sulf sînt: CuS, Cr_7S_8, Cr_5S_6, Cr_3S_4,

Cr_2S_3, FeS, Fe_7S_8, Fe_3S_4, FeS_2, $NiSe_x$ ($1{,}0<x<1{,}1$), Ni_7Se_8, $NiSe_x$ ($1{,}23<x<<1{,}40$), $NiSe_x$ ($1{,}97<x<2{,}0$). Superrețeaua Fe_7Se_8 depinde de temperatură. La 290°C este triclinică, între 300—350°C este ortorombică, între 350—450°C hexagonală și la 450°C hexagonală de tip AsNi. Compușii cu telurul ai Ti, V, Co, Ni, Zr, Rh, Hf și Ta sînt toți nestoechiometrici cu structură de tip $Cd(OH)_2$.

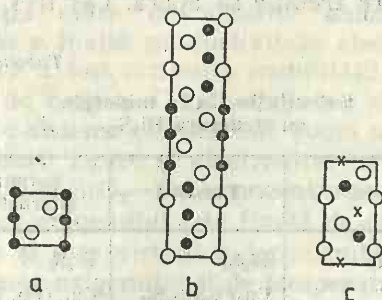
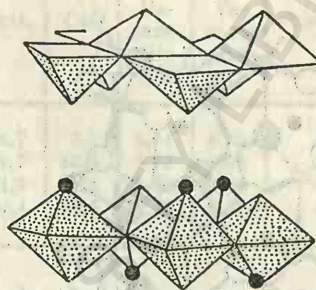


Fig. 11.25. Structura sulfurilor titanului.


Fig. 11.26. Transformarea unei piramide pătrate în octaedri.

Sulful în toate sulfurile titanului este hexagonal compact. Forma de temperatură înaltă a TiS are un aranjament de tip AsNi și poate pierde anumiți atomi metalici din pături alternante. O a doua formă are o altă grupare a titanului, trei în pozițiile uzuale AsNi văzuți perpendicular pe axa *c*, următorii trei deplasați într-un set alternativ de poziții octaedrice, secvența continuînd regulat (fig. 11.25, *b*). Pe măsură ce raportul Ti : S descrește, atomii metalici sînt pierduți din păturile care leagă blocurile de tip AsNi. O anomalie de tip asemănător s-a găsit în TiS_x ($1{,}3<x<1{,}6$) (fig. 11.25, *c*). Aceasta arată o altă grupare a Ti într-o rețea hexagonală de sulf; păturile dezordonate și defecte alternează cu pături pline. Ordonarea pe aceste două căi diferite este posibilă, și una dintre acestea este cunoscută la compoziția Ti_2S_3.

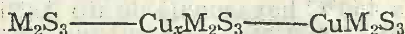
Există structuri anti-AsNi, ca de exemplu în borurile de platină și rodiu. O structură anti-$Cd(OH)_2$ s-a găsit în Tl_2S.

O fază nestoechiometrică cu compoziție Cu_9S_5($CuS_{0,56}$) există ca mineral *digenit*. Peste 70°C formează soluții solide cu Cu_2S și cu CuS sau poate să cîștige sau să piardă cupru dintr-o rețea cu structură simplă cubică dezordonată de tip anti-CaF_2.

O pătură de FeSe constă din piramide pătrate cu metalul în colțurile pătratului și selenul în vîrfurile piramidei. Selenura de fer are o structură de tip anti-PbO. Dacă se adaugă atomi de metal (fig. 11.26) (notați cu ●) suplimentari, piramidele se transformă în octaedri deformați care își împerechează laturile. Se obține o structură de tip Cu_2Sb. Compușii $FeSe_x$ ($0{,}8<x<1{,}0$), $FeTe_x$ ($0{,}8<x<0{,}9$) au structuri intermediare între cea a anti-PbO și Cu_2Sb.

Sulfurile complexe de Pb, Bi, Sb și Ag care se găsesc ca minerale, cu numere de coordinație șase sau mai mare, conțin frecvent cupru ca element accesoriu. Structura acestora variază între cea a *bismutinei* (Bi_2S_3)

și a *aikinitului* ($CuPbBiS_3$) (tabelul 11.8), ambele avînd o structură gazdă. Formula de pe ultima coloană a tabelului 11.8 este dată pentru a reprezenta pe fiecare membru ca o succesiune



$$M_2S_3 — Cu_xM_2S_3 — CuM_2S_3$$

introducerea cuprului fiind însoțită de substituția bismutului cu plumbul ca să compenseze valența anormală care trebuie să apară. Cei trei com-

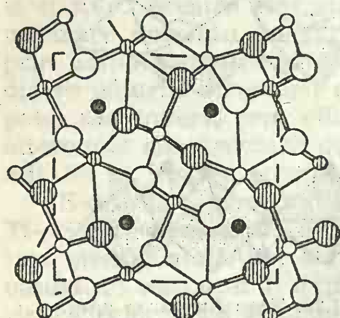


Fig. 11.27. Structura Bi_2S_3.

Tabelul 11.8

Substituția Cu în minerale cu structura Bi_2S_3

Mineral	Formulă	Formulă alternativă
Bismutinită	Bi_2S_3	Bi_2S_3
Gladită	$Cu_2Pb_2Bi_{10}S_{18}$	$Cu_{1/3}(Pb, Bi)_2S_3$
Lindstromită	$Cu_2Pb_2Bi_6S_{12}$	$Cu_{1/2}(Pb, Bi)_2S_3$
Hammarită	$Cu_2Pb_2Bi_4S_9$	$Cu_{2/3}(Pb, Bi)_2S_3$
Aikinită	$CuPbBiS_3$	$Cu(Pb, Bi)_2S_3$

puși intermediari sînt cu structură intermediară între membrii de la capete, care sînt identici, cu excepția faptului că Cu ocupă golurile tetraedrice [13] în Bi_2S_3 (fig. 11.27). Cuprul preferă golurile tetraedrice din rețeaua gazdă. Cercurile pline reprezintă atomi de cupru care ocupă toate golurile în $CuPbBiS_3$.

11.8. Proprietăți fizice ale compușilor anorganici nestoechiometrici

Prin exemplele selectate mai jos se va arăta influența nestoechiometriei asupra conductivității electrice, conductivității ionice, feroelectricității și magnetismului.

Conductivitatea electrică este influențată de procesele de difuziune. O rețea cristalină perfectă, în care toate locurile din rețea sînt ocupate de atomi, nu trebuie să fie ionic conductivă. Însă în cristale reale sînt totdeauna prezente, datorită compoziției sau energiei termice, locuri vacante în rețea. În acest caz ionii interstițiali contribuie la conductivitatea ionică. Conductivitatea solidelor defecte a găsit aplicații în pilele galvanice, pilele de combustie etc.

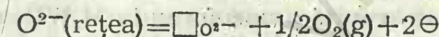
La temperatura camerei dioxidul de zirconiu (ZrO_2) este monoclinic și se transformă în tetragonal la circa 1 100°C, însoțit de o mare creștere de volum. Prin adaosul unui oxid al unui metal divalent sau trivalent, dioxidul de zirconiu se stabilizează sub formă cubică, transformarea monoclinic $\rightleftharpoons$ tetragonal scade sau se elimină. Faza cubică are o structură tip fluorină, în care Ca^{2+} și Zr^{4+} ocupă locul cationilor și ionii de oxigen

unele din locurile anionilor. Neutralitatea electrică este conservată prin lăsarea altor locuri anionice vacante. Valorile densității măsurate și calculate după două modele susțin modelul cu vacanțe anionice în număr egal cu numărul de ioni Ca^{2+} (tabelul 11.9). Concentrația mare de vacanțe anionice duce la o înaltă conductivitate electrică, care a fost atribuită mobilității ionului de oxigen. Conductivitatea electrică în sisteme oxidice este suma unor contribuții ionice și electronice. În soluții solide ZrO_2—CaO concentrația vacanțelor oxigenului este fixată de compoziție și este virtual independentă de presiunea oxigenului și de temperatură, astfel încît contribuția ionică nu este dependentă de presiune. Totuși la temperatură înaltă, concentrația unui exces de electroni ⊕ sau a unor goluri ⊖ este probabil determinată de presiunea parțială a oxigenului atmosferei înconjurătoare prin reacțiile:

Tabelul 11.9

Densități calculate și măsurate în sistemul ZrO_2—CaO

Moli		Densitate [$g \cdot cm^{-3}$]		
		Calculată		
ZrO_2	CaO	Vacanțe anionice	Vacanțe cationice	Observată
94,7	5,3	5,94	6,10	5,97
89,7	10,3	5,77	6,08	5,78
84,9	15,1	5,60	6,04	5,60
80,4	19,6	5,43	6,01	5,47



$$O^{2-}(\text{rețea}) = \square_{O^{2-}} + 1/2O_2(g) + 2\ominus$$



$$1/2O_2(g) + \square_{O^{2-}} = O^{2-}(\text{rețea}) + 2\oplus$$

unde $\square_{O^{2-}}$ este o vacanță de oxigen. Concentrația electronilor și golurilor este conform legii maselor:

$$C_{\ominus} = K_1 P_{O_2}^{-1/4} \text{ și } C_{\oplus} = K_2 P_{O_2}^{+1/4}$$

unde K_1 și K_2 sînt constante. Deși cele două concentrații sînt mici, mobilitățile sînt mari și conductivitatea totală este:

$$\sigma = \sigma_{ionică} + Fl_{\ominus}C_{\ominus} + Fl_{\oplus}C_{\oplus} = \sigma_{ionică} + K_3 P_{O_2}^{-1/4} + K_4 P_{O_2}^{1/4}$$

unde: F este constanta lui Faraday; C — concentrații, mol/cm³; l — mobilități ($cm \cdot s^{-1}/V \cdot cm^{-1}$).

Experimental s-a găsit, pentru conductivitatea electrică a $Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$, o valoare independentă de presiune în intervalul $1—10^{-22}$ atm și un larg interval de temperatură. Aceasta arată că conductivitatea este în întregime ionică.

Din măsurători de forțe electromotoare s-a ajuns la concluzia că în $Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$ numărul de transport al anionilor este aproape de unu și cel pentru cationi și pentru electroni mai mic decît 10^{-2}.

Difuzia oxigenului s-a măsurat direct, prin schimb izotopic, rezultatele putînd fi reprezentate de relația:

$$D = 1{,}0 \cdot 10^{-2} \exp(-1{,}22/kT) \quad [cm^2/s]$$

Difuziunea se presupune datorită migrării vacanțelor. Concentrația mare de vacanțe ale oxigenului (7,5%) în structura $Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$, datorită compoziției sale, duce la valori mari ale coeficientului de difuziune. Va-

canțele ionilor de oxigen nefiind afectate de temperatură, energia de activare măsurată corespunde numai energiei cerute pentru mișcarea ionilor de oxigen în rețeaua fluorinei, prin mecanismul vacanțelor.

Se poate calcula conductivitatea electrică (σ) rezultînd din mobilitatea ionului, determinată din coeficientul de difuziune (*D*) cu ajutorul *relației lui Nernst-Einstein* pentru ionii de oxigen:

$$\sigma = Dnz^2e^2/kT$$

unde: *z* este valența; *n* — numărul vacanțelor; *e* — sarcina electronului.

Conductivitatea calculată pe baza mobilității ionilor de oxigen este esențial egală cu cea totală măsurată la diferite temperaturi [14].

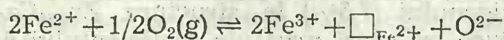
Omisiunea unor ioni metalici dintr-un oxid MO poate să promoveze anumiți ioni metalici într-o stare de valență superioară (ca în $Fe_{1-x}O$). Introducerea unui ion cu o valență fixă inferioară, într-o poziție metalică a unui oxid metalic, are același efect (de exemplu litiul care substituie oxizi ai metalelor de tranziție). Prezența ionilor metalici în locuri normal vacante afectează comportarea rețelei gazdă (bronzurile alcaline de wolfram).

Bronzurile de wolfram conțin octaedri de oxigen care înconjoară ionii de wolfram, octaedri legați prin vîrfuri. Interstițiile formate de octaedri pot fi ocupate de ionii alcalini sau de ioni divalenți ca de exemplu Cu, compusul care rezultă avînd formula M_xWO_3 cu $0<x<1$. Dimensiunile ionului M și valoarea lui X determină simetria cristalului care poate fi cubică, tetragonală, hexagonală sau monoclinică.

Rezistivitatea electrică a bronzului de sodiu al wolframului s-a constatat că scade liniar cu scăderea temperaturii și arată un minimum față de concentrația sodiului la circa $x \approx 0{,}7$. Acest minim s-a explicat ca un echilibru între ionii de sodiu (plus electronii liberi) și atomii nedisociați la $x=0{,}7$. Deci rezistivitatea va descrește pînă la $x=0{,}7$ din cauza creșterii numărului purtătorilor de sarcini (electroni liberi) și va crește pentru $x>0{,}70$ din cauza creșterii numărului centrelor de difuzie (atomi de sodiu), admițînd că numărul purtătorilor de sarcini rămîne constant. Totuși *efectul Hall* a arătat că în intervalul $0{,}58<x<0{,}90$ concentrația electronilor liberi este egală cu numărul atomilor de sodiu din bronz.

Modelul cel mai plauzibil pentru descrierea conductivității Na_xWo_3 se poate prezenta astfel: structura cristalină a Na_xWO_3 constă dintr-o rețea WO_3 cu sodiu în poziții interstițiale. Date Hall arată că fiecare sodiu este complet ionizat spre a contribui cu un (aproape) electron liber la banda de conducție. Dependența de temperatură a conductivității este în conformitate cu natura metalică a bronzului. La temperaturi înalte conductivitatea variază liniar cu concentrația sodiului, în timp ce mobilitatea rămîne independentă de conținutul în sodiu. Difuziunea termică se sugerează ca factor dominant la aceste temperaturi.

Wagner [15] a arătat că pentru FeO în echilibru cu atmosfera ambiantă la 800—1 000°C trebuie scrisă reacția:



$$2Fe^{2+} + 1/2O_2(g) \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + \square_{Fe^{2+}} + O^{2-}$$

în care $\square_{Fe^{2+}}$ este o vacanță cationică. Pentru fiecare vacanță cationică creată se formează doi ioni Fe^{3+}. Aplicînd legea maselor se obține constanta de echilibru:

$$K=\frac{[Fe^{3+}]^2[\square_{Fe^{2+}}]}{P_{O_2}^{1/2}}$$

Deoarece există doi ioni pentru fiecare vacanță $[\square_{Fe^{2+}}]=2[Fe^{3+}]$ urmează că $[Fe^{3+}]\alpha P_{O_2}^{1/6}$. Wagner a presupus că conductivitatea electrică este proporțională cu numărul de ioni Fe^{3+} și este de așteptat să crească cu puterea 1/6 a presiunii parțiale de oxigen. Conductivitatea electrică a wüstitei se comportă, în mare, conform acestor prevederi, între 800—1 000°C. Semnul dependenței observate confirmă că $Fe_{1-x}O$ este un compus deficient în metal. Calculul numărului de transport din relația Nernst-Einstein pentru Fe^{2+} furnizează valoarea $2\cdot10^{-4}$. Deci, cea mai mare parte a curentului în $Fe_{1-x}O$ este purtat de electroni. Este vorba de vacanțe libere care sînt de fapt încărcate negativ.

Mulți oxizi feroelectrici cristalizează în rețeaua perowskitului. Cele trei modificații pseudocubice ale perowskitului sînt feroelectrice și prezintă un efect piezoelectric foarte puternic. Datorită acestor proprietăți, modificația tetragonală (care are constanta dielectrică cea mai mare) are o importanță tehnică deosebită, fiind folosită la tranzistori, ca generatori de ultrasunete și la confecționarea condensatoarelor electrice de mare capacitate.

S-a arătat că în rețeaua perowskitului ($BaTiO_3$) interacțiile între titan și ionii O^{2-} care trec prin titan în direcția *z* sînt deosebit de puternice, mărind efectul polarizabilității ionului titan semnificativ. În acord cu această analiză, interacțiile O—Ti—O sînt foarte importante pentru apariția feroelectricității în $BaTiO_3$, cu un rol minor jucat de atomii de bariu. Înlocuirea ionilor de Ba^{2+} cu alți ioni divalenți sugerează că ionii M din compușii MBO_3 sînt un factor care determină proprietățile feroelectrice și temperaturile Curie. Titanatul de bariu ($BaTiO_3$) are simetrie tetragonală la temperatura camerei și devine cubic la temperatura Curie de 120°C. La tranziția de fază, constanta dielectrică, polarizarea spontană, constantele de rețea și alți parametri se schimbă discontinuu. Din discuția anterioară asupra originii feroelectricității în $BaTiO_3$ este de așteptat ca nestoechiometria să introducă un efect de perturbare a cîmpului local responsabil de catastrofa polarizării și cu consecințe asupra temperaturii Curie.

Nestoechiometria se poate obține prin reducerea $BaTiO_3$ în atmosferă de hidrogen, la o temperatură ridicată, astfel încît se formează vacanțe de oxigen. Neutralitatea electrică se conservă probabil prin conversia unei cantități de Ti^{4+} în ioni Ti^{3+}. Formula se poate scrie $BaTi_{2x}^{3+}Ti_{1-2x}^{4+}O_{3-x}$. S-a arătat că titanatul de bariu redus este cubic la temperatura camerei și are constanta dielectrică maximă la temperatura Curie care este sub temperatura camerei. De Vries [16] a observat dispariția feroelectricității la ceramicile din titanat de bariu reduse.

Dacă se introduce în rețeaua $BaTiO_3$ un ion cu o valență mai mare (ex. Nb^{5+}) în locul Ti^{4+}, neutralizarea electrică se restabilește prin adaos

de ioni de oxigen, prin convertirea unor ioni Ti^{4+} în Ti^{3+} sau prin crearea de vacanțe cationice.

Deoarece ionii de oxigen sînt în aranjament compact în rețeaua perowskit, introducerea unor ioni mari în plus nu este posibilă. Prezența Ti^{3+} cu Ti^{4+} trebuie să ducă la creșterea conductivității electrice. Măsurînd semiconductivitatea titanatului de bariu (cu $<0,2\%$ Nb), s-a conchis că se formează Ti^{3+} și conductivitatea electrică crește. Cu niobiu, între 0,2—0,3%, proba devine un bun izolant ca și titanatul de bariu însuși. La aceste compoziții prezența Ti^{3+} trebuie exclusă. Studii preliminare de raze X sînt în acord cu ideea că anumite poziții ale bariului sînt vacante în acest compus. Dimensiunile ionilor introduși în rețeaua perowskitului, sarcina, polarizabilitatea, rolul nestoechiometriei sînt factori care influențează temperatura Curie a feroelectricilor $BaTiO_3$. Vacanțele cationice și înlocuirea Ba^{2+} și a Ti^{4+} cu doi ioni trivalenți (ex. La^{3+}, Al^{3+}) au cel mai mare efect asupra temperaturii Curie a $BaTiO_3$. În legătură cu aceasta notăm faptul că în WO_2 care cristalizează într-o rețea de tip perowskit toate pozițiile M sînt libere.

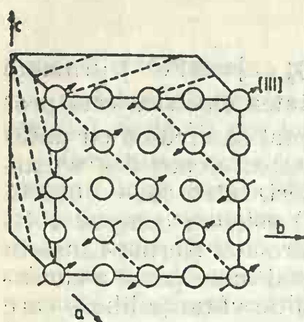


Fig. 11.28. Structura antiferomagnetică a FeO stoechiometric.

Se cunoaște faptul că *wüstita*, $Fe_{1-x}O$, cristalizează într-o rețea de tip NaCl. Wüstita este constituită dintr-o rețea completă de anioni și poziții de metal vacante. Neutralizarea electrică se obține prin ionizarea unui număr potrivit de ioni Fe^{2+} la ioni Fe^{3+}. Proprietățile de transport ale wüstitei s-au discutat în această idee. Oxidul feros devine antiferomagnetic sub temperatura de 198K, datorită unei ordonări a momentelor magnetice asociate cu atomii de fer. Difracția de neutroni a arătat că momentele magnetice sînt dirijate în pături paralele la planele (111). Direcțiile momentelor sînt perpendiculare pe păturile feromagnetice și sînt dirijate în sus și în jos în pături adiacente (fig. 11.28). Odată cu ordonarea magnetică are loc și o slabă alungire în direcția axei (111) și simetria devine romboedrică. S-a arătat cu raze X că deformarea romboedrică la 90°K descrește pe măsură ce conținutul în fer descrește. Spre a examina influența nestoechiometriei (locuri metalice vacante și prezența ionilor Fe^{3+}) asupra interacțiilor de schimb magnetice, s-au făcut studii de difracție de neutroni asupra unor specimene călite la 1 000°C. Studiile s-au făcut la temperatura camerei (în stare paramagnetică) și la 90° și 4,2K (în stare antiferomagnetică).

Corelația între intensitățile de difracție ale neutronilor, calculate și observate la temperatura obișnuită pentru un model cu distribuție statistică a unui număr adecvat de vacanțe ale pozițiilor metalice este mai bună decît pentru FeO stoechiometric. Totuși concordanța nu este satisfăcătoare. Astfel, prin analiză chimică s-a găsit 20% Fe^{2+} mai mult decît prin difracția de neutroni. Pentru a perfecționa concordanța s-a admis că excesul de atomi de fer se găsește în interstiții tetraedrice ale rețelei de tip clorură de sodiu care devine O_h^7—*Fd3m*. Dacă pozițiile interstițiale sînt ocupate regulat, grupul spațial *Fd3m* cere ca reflexiile Bragg pentru

structura simplă a clorurii de sodiu să fie interzise. Nu s-au observat liniile unei astfel de superstructuri prin difracție de neutroni, ci s-au observat difracții intense difuzate la unghiuri la care erau de așteptat linii pentru superstructură. Aceasta sugerează că contribuția majoră la difracțiile intense difuzate este dezordinea structurală creată de mai multe sau mai puține alegeri, în mod statistic, a diferitelor poziții tetraedrice, la dispoziție pentru ocupare cu atomi de fer interstițiali.

Structura oxidului feros se poate prezenta ca o rețea a atomilor de oxigen cubic compactă cu cationii ocupînd interstițiile. În compusul nestoechiometric repulsia coulombiană între cationi, din goluri tetraedrice și goluri octaedrice, se micșorează dacă defectele fuzionează, astfel că o vacanță octaedrică se împerechează cu doi cationi interstițiali. Fuziunea defectelor este un stadiu către formarea magnetitului (Fe_3O_4).

Este important de știut că wüstita și magnetitul au parametrii rețelei similari și aranjamente atomice similare. Aceste considerații, ca și faptul că intensitățile de neutroni indică două vacanțe pe cation interstițial în $Fe_{1-x}O$ ca în magnetit, sugerează că distribuția cationilor în vecinătatea defectelor în wüstită reprezintă clusteri de tip magnetit.

Interacțiile magnetice în FeO ca și în MnO, NiO și CoO sînt datorite unui super-schimb antiparalel între momentele cationilor din prima vecinătate legați prin anioni de oxigen:



Momentul pe atom de fer trebuie să fie mai mare decît 4 μ_B. Prezența ionilor Fe^{3+} în goluri octaedrice în $Fe_{1-x}O$ cauzează o ușoară descreștere a momentului mediu pe poziție octaedrică dacă se ia în considerare un cuplaj antiparalel din prima vecinătate. Alternativ, interacția de dublu schimb a Fe^{2+}—O—Fe^{3+} prevede un mecanism pentru cuplajul feromagnetic. Schimbul adițional Fe_{tetra}—O—Fe_{oct} este de asemenea posibil. Aceste poziții nu sînt cristalografic echivalente și deci o interacție negativă este de așteptat abstracție făcînd de valență. Prin analogie cu distribuția ionică în magnetit, poate fi o ușoară preferință a Fe^{3+} pentru interstiții tetraedrice și schimbul antiferomagnetic octaedric-tetraedric conduce la un moment net ferimagnetic. Totuși experiențe de difracție de neutroni relevă numai cuplaj antiferomagnetic. Studiile magnetice nu arată remanență feromagnetică apreciabilă. În consecință, corelația de spin în defect pare a fi antiferomagnetică sau paramagnetică. Momentul magnetic mediu pe gol octaedric calculat din intensitățile neutronice este 2,96 μ_B (pentru $Fe_{0,945}O$), iar cel teoretic (3,10 μ_B), care se bazează pe presupunerea că momentul este proporțional cu numărul legăturilor Fe—O—Fe în contact de superschimb, aproape concordă. Nu exisă dovezi asupra contribuției orbitale la momentul de spin.

Momentul experimental mai mic sugerează că 20% din pozițiile octaedrice nu contribuie la difracția neutronilor din structura ordonată. Ele nu se cuplează pentru a produce remanență feromagnetică. Se consideră [17] că FeO conține mici „insule paramagnetice" formate din aproximativ doi cationi interstițiali plus șase goluri octaedrice pe unitatea celulară.

Structura magnetică a wüstitei într-un plan $(11\bar{1})$ se descrie în figura 11.29. Se arată trei regiuni defecte ca variind de la circa un singur cation interstițial la un bloc de tip magnetit derivat din contopirea a șase cationi interstițiali. Formarea unui cluster mare de cationi și vacanțe este favorizată de reducerea repulsiilor coulombiene. Cationii situați în goluri

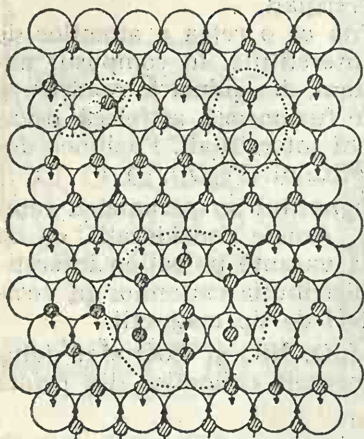


Fig. 11.29. Structura magnetică a defectelor în FeO.

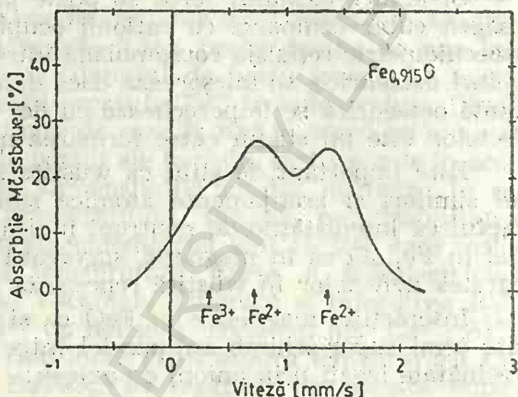


Fig. 11.30. Absorbția Mössbauer a $Fe_{0,915}O$.

octaedrice și tetraedrice produc un moment ferimagnetic în vecinătatea defectului, datorită superschimbului. Coexistența componentelor feromagnetice într-o matrice antiferomagnetică este în acord cu o remanență feromagnetică observată la temperatura camerei, care crește cu descreșterea temperaturii. În plus, s-a observat o buclă histeresis asimetrică. Rezultatele s-au explicat astfel: spinul în clusterii de tip magnetit sînt cuplați feromagnetic dar, la temperatura camerei, cîmpul magnetic aplicat este capabil să orienteze magnetizarea numai a clusterilor mari contra efectului mișcării termice de aranjare statistică. Pe măsură ce temperatura scade clusterii mai mici pot fi orientați și remanența crește. Bucla de histeresis asimetrică este rezultatul unei anizotropii unidirecționale dezvoltată cînd volumele antiferomagnetice și ferimagnetice sînt ordonate magnetic de cîmpul aplicat.

Spectrul de absorbție Mössbauer [18] al $Fe_{0,915}O$ arată două maxime atribuite ionilor Fe^{2+} și Fe^{3+}, cu o scindare de cuadrupol a primului (fig. 11.30), deși se crede că simetria cristalului este cubică. Aceasta indică faptul că există o deviație de la simetria cubică nesesizată de razele X. Este mai rațional să spunem că în $Fe_{1-x}O$ vacanțele cationice elimină simetria cubică locală pe nucleele de fer. Se poate nota că în $Fe_{0,915}O$, 66% din ionii de fer au cel puțin o vacanță undeva printre cele douăsprezece poziții ale metalului, cele mai apropiate, dacă vacanțele sînt distribuite statistic.

Bibliografie

1. MANDELCORN L.; *Non-stoechiometric Compounds*, Academic Press, New York, London (1964)
2. FRENKEL J.; *Z. Physik*, **35**, 652 (1926)
3. SCHOTTKY W.; *Z. Physik. Chem.*, (Leipzig) B 29, 335 (1935)
4. EHRLICH P.; *Z. Elektrochem.*, **45**, 362 (1939)
5. CHANDRASHEKAR G. V., MAYO J., HONIG J. M.; In: *J. Solid State Chem.*, **2**, 528 (1970)
6. HAUFFE K.; *Reaktionen in und an Festen Stoffe*, Springer, Berlin (1955)
7. HURLEN T.; *Acta Chem. Scand.*, **13**, 365 (1959)
8. STAUMANIS M. E., EJIMA T., JAMES W. J.; *Acta Cryst.*, **14**, 493 (1961)
9. ZINTL E., UDGARD A.; *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **240**, 150 (1939)
10. ANDERSEN A.; *Acta Cryst.*, **12**, 612 (1958)
11. AURIVILLIUS B.; *Arkiv. Kemi*, **1**, 463, 499 (1949)
12. BERTANT E. F.; *Acta Cryst.*, **6**, 557 (1953)
13. WICKMAN F. E.; *Arkiv Mineral Geol.*, **1**, 219 (1951)
14. KINGERY W. D., J. PAPPIS J., DOTY M. E., HILL D. C.; *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 393 (1959)
15. WAGNER C., KOCH E.; *Z. Physik. Chem.*, (Leipzig), B 32, 439 (1936)
16. De VRIES R. C.; *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, 226 (1960)
17. ROTH W. L.; *Acta Cryst.*, **13**, 140 (1960)
18. SHIRANE G., COX D. E., RUBY S. L.; *Phys. Rev.*, **125**, 1158 (1962)

12 Proprietăţi magnetice ale substanţelor

12.1. Generalităţi

O. Stern şi W. Gerlach (1921) au descoperit *existenţa momentului magnetic al atomilor*. E. Wrede (1927) şi J. Estermann (1928) au arătat că *un fascicul de molecule este deviat într-un cîmp magnetic*, dovedind *existenţa momentului magnetic al moleculelor*.

Orice sarcină electrică în mişcare generează un cîmp magnetic. Ţinînd seama de faptul că substanţele sînt formate din atomi, că atomii sînt constituiţi din electroni şi nuclee, ambele purtînd sarcini electrice în mişcare, se disting *proprietăţi magnetice electronice* şi *proprietăţi magnetice nucleare*.

Proprietăţile magnetice ale substanţelor, determinate de sarcina şi mişcările electronilor în atomi, ioni, sau cristale se împart în mai multe categorii.

Electronul purtînd o sarcină electrică negativă şi mişcîndu-se în jurul lui poate fi considerat ca un mic magnet. Rotaţia acestei sarcini în jurul axei sale determină apariţia *momentului magnetic de spin*. Electronul, mişcîndu-se în jurul nucleului pe orbită, determină apariţia unui *moment magnetic orbital*. Proprietăţile magnetice ale atomilor, ionilor şi moleculelor rezultă din combinarea acestor efecte. Cînd o orbitală este ocupată cu doi electroni, spinii acestora se compensează. Cînd toate orbitalele moleculelor sau ionilor unei substanţe sînt ocupate cu perechi de electroni cu spini opuşi, substanţa nu are un moment magnetic. În acest caz substanţa se numeşte *diamagnetică*. Cînd atomii, ionii sau moleculele posedă electroni necuplaţi, adică situaţi în orbitale ocupate de un singur electron, substanţa prezintă *moment magnetic permanent*, existent şi în absenţa unui cîmp magnetic exterior. În acest caz substanţa se numeşte *paramagnetică*.

12.2. Diamagnetismul

Se admite că un electron de sarcină ε se roteşte pe orbita lui cu o frecvenţă ν, producînd un curent de intensitate $I=\varepsilon\nu$, cu sensul invers mişcării sale, echivalent cu o foiţă magnetică cu momentul $\mu=S\varepsilon\nu$, unde

S este suprafaţa orbitei. Cînd momentul rezultant al diferitelor orbite este zero, în absenţa cîmpului, substanţa este *diamagnetică* (P. Langevin, 1905) şi cînd este diferit de zero este *paramagnetică*. Polarizarea impusă de un cîmp magnetic exterior modifică forma şi perioada mişcării orbitale a electronilor.

Dacă molecula nu posedă un moment magnetic permanent, cîmpul exterior provoacă o uşoară deformare a orbitalilor, determinînd un slab moment magnetic indus, direct proporţional cu tăria cîmpului, de sens contrar cîmpului exterior, care durează numai cît durează cîmpul exterior:

$$I = \chi H$$

unde χ se numeşte *susceptibilitate magnetică*. Aceste substanţe sînt diamagnetice. Susceptibilitatea lor magnetică χ este foarte mică, negativă şi independentă de temperatură. Substanţele diamagnetice se magnetizează negativ şi dispersează liniile de forţă ale cîmpului. Diamagnetismul este o proprietate a tuturor substanţelor şi este mascat uneori de paramagnetism care este mult mai puternic. *Susceptibilitatea diamagnetică atomică* este dată de raportul între momentul magnetic atomic μ_a şi cîmpul exterior H:

$$\chi_a = \frac{\mu_a}{H} = \frac{-\dfrac{NIIe^2}{6mc^2}\Sigma r^3}{H} = -2{,}832 \cdot 10^{10}\Sigma r^2$$

unde m şi e sînt masa şi sarcina electronului; r este raza orbitei; N — numărul lui Avogadro, iar c — viteza luminii. Susceptibilitatea diamagnetică este mică şi negativă (10^{-6} unităţi c.g.s.). Se observă că susceptibilitatea diamagnetică este independentă de cîmp şi de temperatură. Susceptibilitatea diamagnetică moleculară este o proprietate aditivă.

Sînt diamagnetice gazele rare, ionii monoatomici cu înveliş exterior de gaz rar (de ex. Na^+, Cl^-, Ca^{2+} etc.), ionii metalelor tranziţionale care posedă orbitale interioare d şi f complet ocupate cu electroni (de ex. Cu^+, Zn^{2+} etc.), moleculele şi ionii complecşi care conţin un număr par de electroni cuplaţi cîte doi în orbitale de legătură sau de nelegătură.

12.3. Paramagnetismul

Substanţele paramagnetice se magnetizează pozitiv de circa un milion de ori mai puţin decît cele feromagnetice şi pierd polarizarea magnetică în absenţa cîmpului. Într-un cîmp magnetic substanţele paramagnetice ca şi cele feromagnetice se orientează paralel cu liniile de forţă ale cîmpului.

Susceptibilitatea paramagnetică este pozitivă şi scade cu creşterea temperaturii. Ordinul de mărime este de $10^{-3} \ldots 10^{-4}$ unităţi c.g.s.

Proprietăţile magnetice ale unui atom, ion sau moleculă rezultă din combinarea momentului magnetic de spin cu momentul magnetic orbital.

Momentul magnetic de spin (μ_S) al unui singur electron este dat de relația:

$$\mu_S = g\sqrt{s(s+1)}\mu_B = 2\sqrt{1/2(1/2+1)}\mu_B = 1{,}73\mu_B$$

și se exprimă în *magnetoni Bohr*, unitatea de moment magnetic (μ_B). În relația anterioară s reprezintă numărul cuantic de spin al electronului, iar g este factorul giromagnetic determinat de distribuția diferită a masei spre centru și a sarcinii spre periferie. Momentul magnetic de spin pentru un atom, ion sau moleculă cu unul, doi, trei, patru sau cinci electroni impari este respectiv $1{,}73\mu_B$, $2{,}83\mu_B$, $3{,}88\mu_B$, $4{,}90\mu_B$ și $5{,}91\mu_B$. Atomul H, ionul Cu^{2+}, molecula NO posedînd un singur electron impar au un moment magnetic de spin egal cu $1{,}73\mu_B$. Alți ioni ai metalelor tranziționale posedă cinci orbitale d sau șapte orbitale f care pot fi ocupate cu electroni impari. În acest caz în relația de mai sus intervine numărul cuantic de spin total S, calculat ca sumă a numerelor cuantice de spin $s=1/2$ ale electronilor individuali. Astfel, ionul Mn^{2+} posedă cinci electroni neîmperecheați, $S=5/2$ și $\mu_S=5{,}91\mu_B$.

Cînd numărul cuantic azimutal $l>0$ momentele magnetice experimentale diferă de cele calculate cu formula de spin de mai sus. În acest caz se ia în considerare numărul cuantic azimutal total L, calculat ca suma numerelor cuantice azimutale individuale ale electronilor și formula pentru momentul magnetic global (suma momentelor magnetice de spin și orbitale) ale unui atom sau ion devine:

$$\mu_{S+L} = \sqrt{4S(S+1)+L(L+1)}\mu_B$$

Cîmpurile electrice ale altor atomi, ioni sau molecule din vecinătatea ionului considerat restrîng mișcarea orbitală a electronilor necuplați ai ionului considerat. Alteori momentele orbitale sînt opuse momentelor de spin, cu care se compensează parțial. Pentru aceste motive contribuția momentelor magnetice orbitale este mică. Astfel, de exemplu vaporii de sodiu care conțin atomi de sodiu pentru care $l=0$ au un moment magnetic de $1{,}73\ \mu_B$. În stare solidă metalele alcaline sînt numai slab paramagnetice. În această stare, electronii de valență, dispersați conform teoriei legăturii metalice pe o bandă mare de conducție, își compensează în mare măsură momentele de spin.

Momentul magnetic J (magnetizarea) care ia naștere într-un cm^3 dintr-o substanță plasată într-un cîmp magnetic este o proprietate macroscopică a substanțelor, determinată de suma vectorială a tuturor momentelor magnetice ale atomilor, ionilor sau moleculelor dintr-un cm^3 de substanță. Susceptibilitatea magnetică se raportează la unitatea de masă, la un atom gram sau moleculă gram numindu-se respectiv *susceptibilitate specifică, atomică* sau *moleculară*.

Susceptibilitatea moleculară a unei substanțe paramagnetice este suma a doi termeni, unul negativ și mic (de ordinul 10^{-6} unități c.g.s.), altul pozitiv și mare:

$$\chi_{mol} = \chi_{dia} + \chi_{para}$$

Pentru acest motiv χ_{para} se obține din χ_{mol} corectat pentru χ_{dia} calculată

din constante atomice. Susceptibilitatea moleculară paramagnetică variază invers proporţional cu temperatura T:

$$\chi_{para}=C/T_C$$

în care constanta de proporţionalitate C, se numeşte *constanta lui Curie*. În absenţa cîmpului magnetic, momentele de spin ale electronilor necuplaţi sînt orientate la întîmplare. Cîmpul magnetic tinde să orienteze momentele magnetice paralel cu cîmpul. Această aliniere este perturbată de agitaţia termică a atomilor, motiv pentru care momentul magnetic ia o valoare medie. Constanta lui Curie are valoarea:

$$C=\frac{N\mu^2}{3k}$$

unde k este constanta lui Boltzmann, N — numărul lui Avogadro şi μ — momentul magnetic al atomilor.

12.4. Feromagnetismul

Unele substanţe, printre care cea mai cunoscută este ferul, au momente magnetice foarte mari (pînă la de 10^6 ori mai mari) în raport cu cele paramagnetice. Fenomenul se numeşte *feromagnetism*. Saturaţia magnetică (atingerea unui moment magnetic constant) la substanţele feromagnetice are loc la intensităţi mici ale cîmpului magnetic. De aceea, la aceste substanţe susceptibilitatea nu este o constantă ci este o funcţie de intensitatea cîmpului:

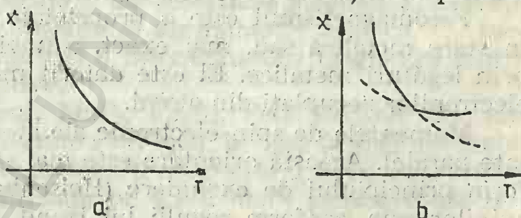


Fig. 12.1. Variaţia susceptibilităţii cu temperatura:
a — substanţe paramagnetice; *b* — substanţe feromagnetice.

$$\chi=\frac{I_\infty}{H}=\frac{const}{H}$$

Susceptibilitatea substanţelor feromagnetice scade cu temperatura ca şi aceea a substanţelor paramagnetice. Există însă o deosebire esenţială. La substanţele paramagnetice susceptibilitatea scade continuu cînd creşte temperatura (fig. 12.1, *a*), pe cînd la cele feromagnetice se produce o discontinuitate bruscă la o anumită temperatură T_C numită *punct Curie* (fig. 12.1, *b*). În acest punct are loc discontinuitatea şi a altor proprietăţi. Variaţia magnetizării cu temperatura a substanţelor feromagnetice se observă în figura 12.2, *b*. Feromagnetismul se întîlneşte numai la substanţe solide cristalizate. Deasupra punctului Curie substanţele feromagnetice devin paramagnetice. Răcite sub punctul Curie ele devin feromagnetice. Multe materiale feromagnetice plasate într-un cîmp magnetic (sub punctul Curie) rămîn magnetizate şi după îndepărtarea cîmpului, devin magneţi permanenţi. Încălziţi peste punctul Curie, magneţii

permanenţi se demagnetizează, dar pot fi magnetizaţi din nou, după răcire, sub influenţa unui cîmp magnetic.

Dintre elementele feromagnetice menţionăm: Fe(T_C=769°C), Co(T_C= 1 120°C), Ni(T_C=360°C), Gd(T_C=16°C), Sm, Ce etc. Există multe aliaje mai feromagnetice decît ferul, ca de exemplu „alnico V" (Fe, Al, Ni, Co, Cu) şi aliaje de Co, Cu şi Sm sau Ce. Aliajul feromagnetic al lui Heusler

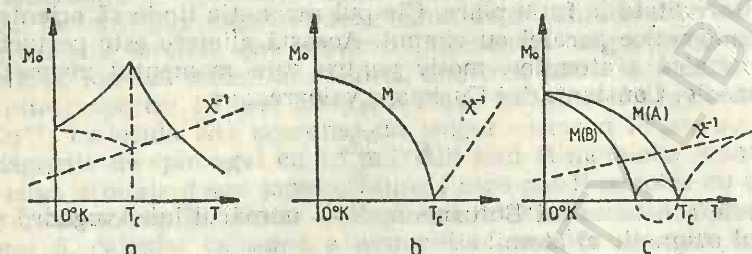


Fig. 12.2. Variaţia magnetizării cu temperatura:
a — substanţe antiferomagnetice; *b* — substanţe feromagnetice; *c* — substanţe ferimagnetice.

[1], cu compoziţia $MnAlCu_{12}$, nu conţine nici un element feromagnetic. S-a recunoscut apoi că multe dintre acestea sînt compuşi chimic ordonaţi cu stoechiometrie aproape definită. Unele ca MnBi au coercitivităţi foarte mari, fiind indicate ca magneţi permanenţi.

Feromagnetismul este o proprietate a anumitor elemente sau aliaje în stare metalică sau, mai exact, a unei reţele cristaline de atomi uniţi prin legături metalice. El este datorit momentelor magnetice de spin ale electronilor necuplaţi din atomi.

Momentele de spin electronic ale atomilor vecini din reţea sînt orientate paralel. Această orientare este mai stabilă decît cea antiparalelă, conform principiului de excludere (Heisenberg, 1928). Orientarea paralelă a spinilor este, conform regulii lui Hund, referitoare la ocuparea orbitalelor degenerate ale atomilor individuali. La substanţele feromagnetice electronii unei benzi de conducţie întregi au orientare paralelă (E. Ising, 1935).

Independent de aceste consideraţii cuantice s-a admis o orientare paralelă a spinilor electronici extinsă pe anumite porţiuni ale cristalului. Aceste porţiuni, numite *domeniile Weiss* (Weiss, 1907), au dimensiuni de ordinul 10^{-3} cm. În substanţe feromagnetice, în absenţa unui cîmp magnetic, domeniile Weiss au orientări întîmplătoare. Prin magnetizare, domeniile Weiss se orientează paralel. Magneţii permanenţi reţin această orientare şi după îndepărtarea cîmpului magnetic.

Punctul Curie este acea temperatură la care, datorită mişcărilor termice, electronii ce posedă spin paralel revin la orientare întîmplătoare. La răcire sub punctul Curie, domeniile Weiss se formează din nou. În cazul simplu în care toate momentele atomice din sistem sînt egale, teoria prevede că T_C şi θ, din relaţia Curie-Weiss:

$$\chi_s = \frac{C}{T_C - \theta}$$

sînt egale. Din contră, în mulţi compuşi intermetalici feromagnetici ale căror momente atomice sînt ale unor elemente diferite şi/sau care nu sînt echivalente cristalografic, θ nu va fi exact egal cu T_C. Uneori relaţia lui

Curie-Weiss nu este valabilă decît la temperaturi înalte, ca în cazurile ferimagnetice. Deviaţiile pot fi cauzate de ordonări magnetice la mică distanţă.

12.5. Antiferomagnetismul

La substanţele antiferomagnetice, spre deosebire de cele feromagnetice, magnetizarea şi susceptibilitatea cresc cu temperatura pînă la o anumită temperatură T_N numită uneori *punctul Néel* (fig. 12.2, *a*). Peste punctul Néel antiferomagnetismul dispare, substanţa devine paramagnetică. În substanţele antiferomagnetice spinii electronici ai atomilor vecini din reţea sînt orientaţi antiparalel. Prin încălzire o parte din ce în ce mai mare din atomi adoptă o orientare întîmplătoare. La punctul Néel orientarea antiparalelă dispare complet.

În cel mai simplu caz al unui sistem antiferomagnetic toţi atomii sînt chimic şi cristalografic echivalenţi şi, ca o consecinţă a interacţiilor negative între ei, se împart în număr egal în două subgrupe (subreţele) care au momente orientate diferit. Nu există o magnetizare spontană. Dimpotrivă, cum se vede în figura 12.2, *a*, există o susceptibilitate care are un maxim. Susceptibilitatea creşte ca pentru un policristal orientat statistic. Temperatura T_C este temperatura de dezordine magnetică. Susceptibilitatea scade peste T_C, θ este negativ şi aproximativ egal cu T_C. Inegalitatea dintre θ şi T_C este o indicaţie a interacţiunilor magnetice dintre subreţele şi din subreţelele respective.

Sînt antiferomagnetice cromul, MnF_2, Fe_3O_4, FeS. Feritele sînt puternic antiferomagnetice. Ele au formula MFe_2O_4, în care M este un metal divalent ca Ni, Mn, Co sau Cu. Magnetitul (Fe_3O_4) este o ferită cu formula $Fe^{2+}(Fe^{3+})_2(O^{2-})_4$. Feritele sînt utilizate pe scară mare pentru confecţionarea benzilor de magnetofon.

12.6. Ferimagnetismul

Ferimagnetismul este definit ca o ordonare antiferomagnetică la care momentele magnetice ale atomilor angajate în subreţele antiparalel orientate nu se compensează reciproc. Apare o magnetizare rezultantă şi ca atare comportarea în domeniul de ordine este asemănătoare cu cea a materialelor feromagnetice (fig. 12.2, *b*). S-au găsit însă o serie de forme neuzuale în diferiţi compuşi ferimagnetici. Un exemplu este prezentat în figura 12.2, *c*, din care curba *M(B)* se înţelege admiţînd că există o subreţea a cărei magnetizare descreşte mai rapid la temperaturi joase decît a altora. Deoarece cele două subreţele au magnetizări în direcţii opuse, magnetizarea netă îşi schimbă polaritatea, cum arată linia punctată, iar temperatura la care trece prin zero se numeşte *punct de compensare*. Susceptibilitatea ferimagneticilor peste T_C este hiperbolică înainte de a deveni o linie dreaptă, la o valoare negativă şi aproximativ egală cu T_C. Este de aşteptat ca θ să devieze de la valoarea T_C cînd interacţiile între atomii

aceleiași rețele sînt mari. Deci θ reprezintă suma algebrică a interacțiilor pozitive (feromagnetice) și negative (antiferomagnetice) din sistem, în contrast cu T_C care crește sau descrește, depinzînd de faptul că o interacție dată ajută sau împiedică aliniamentul momentelor atomice care descriu starea magnetică ordonată. Deci deviațiile lui θ de la $\pm T_C$ determină mărimea și semnul interacțiilor.

Dependența de temperatură a magnetizării depinde de mărimea interacțiilor între și în cadrul rețelelor magnetice. La $T > T_C$ inversul susceptibilității magnetice prezintă o dependență de temperatură de formă hiperbolică.

Guillard [2] a explicat prima dată ferimagnetismul unui compus intermetalic Mn_2Sb. Ca o consecință a teoriei cîmpului molecular, cînd toate interacțiunile din sistem sînt pozitive (adică feromagnetice), magnetizarea spontană la 0°K corespunde la un aliniament paralel al momentelor atomice și descrește datorită fluctuațiilor termice care acționează asupra direcției momentelor pînă la T_C, cînd sistemul este magnetic dezordonat (paramagnetic). Susceptibilitatea magnetică este de așteptat să descrească cu creșterea temperaturii, după legea Curie-Weiss. Astfel, $1/\chi$ față de T descrie o linie dreaptă care intersectează axa temperaturii la $T=R$.

12.7. Metamagnetismul

Se spune că o substanță este metamagnetică atunci cînd aceasta prezintă — sub acțiunea unui cîmp magnetic exterior — o tranziție de la antiferomagnetism la feromagnetism. Această formă de manifestare a magnetismului este întîlnită la substanțe antiferomagnetice la care interacțiile de schimb între subrețelele magnetice sînt destul de mici, astfel încît cîmpul magnetic exterior poate inversa direcțiile momentelor magnetice ale subrețelei orientate antiparalel cu H. Deasupra punctului Curie inversul susceptivității magnetice variază liniar cu temperatura.

Există și forme de ordonare magnetică mai complicate decît cele descrise anterior. Menționăm structuri în spirale, conice, aranjamente triunghiulare de spin etc. Ordinea magnetică se poate schimba odată cu schimbarea temperaturii sau a intensității cîmpului exterior.

12.8. Momente medii

Momentul mediu feromagnetic (sau ferimagnetic) $\bar{\mu}_F$ și așa-numitul *moment mediu paramagnetic efectiv*, $\bar{\mu}_P$, al aceluiași material sînt distincte. Primul este dat simplu, de magnetizarea M divizată prin numărul N de atomi cu moment magnetic, ambele raportate la o unitate de volum sau de masă din materialul respectiv. Într-un cîmp cu un gradient de 17 tesla/m, forța gradient a unui gram de fier este 4 Newton. Din relația:

$$F=\pi r^2 l\frac{\partial B_z}{\partial z}=m\frac{\partial B_z}{\partial z} \quad \text{rezultă:} \quad m=\frac{F}{\partial B/\partial z}=\frac{4}{17}=0{,}235 \text{ joule/tesla}$$

Pentru a găsi momentul pe centimetru cub înmulțim cu densitatea fierului (7,8 g/cm³). Magnetizarea M este astfel: $M=0{,}235\cdot 7{,}8=1{,}83$ joule/tesla $\cdot$cm³. Împărțind pe M la momentul electronului ($0{,}93\cdot 10^{-23}$ joule/tesla) obținem aproximativ $2\cdot 10^{23}$ momente de spin pe centimetru cub. Un centimetru cub de fier conține aproximativ 10^{23} atomi. Magnetizarea limită pare să corespundă la aproximativ doi spini aliniați pe atom. Cum cei mai mulți electroni din atom sînt grupați în perechi și nu au nici un efect magnetic, aceasta indică faptul că avem de-a face cu o aliniere practic totală a celor cîtorva spini electronici din structura atomului, care sînt liberi să se orienteze în aceeași direcție.

Deoarece există cîteva tipuri de atomi magnetici, fiecare avînd momente diferite în mărime și/sau în direcție, care constituie o subrețea magnetică, avem:

$$\vec{\mu}_F = \frac{M}{N} = \frac{\Sigma_i n_i \vec{\mu}_{F_i}}{N}$$

unde însumarea se referă la diferite subrețele, fiecare avînd n_i atomi, astfel încît $\Sigma_i n_i = N$ (număr de atomi din unitatea de volum sau masă care posedă moment magnetic). Vectorul $\vec{\mu}_F$ este suma momentelor $n_i\vec{\mu}_{F_i}$. Sub temperatura Curie, T_C, momentele atomice individuale din fiecare subrețea se pot scrie:

$$\mu_{F_i} = g_i S_i \mu_B$$

unde g_i este factorul de despicare spectroscopică, S_i — numărul cuantic de spin, iar μ_B — magnetonul Bohr. În compuși intermetalici, deși $g_i \simeq 2$, valoarea lui S_i nu este în general semiîntreagă și nu ascultă de reguli cuantice simple. La atomii pămînturilor rare el este semiîntreg și se înlocuiește cu J_i. Acesta conține atît contribuția de spin cît și orbitală, iar g_i are o gamă de valori.

Momentul paramagnetic mediu per atom $\bar{\mu}_P$, este definit de expresia constantei Curie:

$$C = \frac{N\bar{\mu}_P^2}{3k}$$

unde k este constanta lui Boltzmann. Dacă există mai multe subrețele magnetice care constau din n_i atomi cu un moment paramagnetic μ_{P_i}, se poate scrie suma scalară:

$$\bar{\mu}_P^2 = \frac{\Sigma_i n_i \mu_{P_i}^2}{N}, \text{ unde } \mu_{P_i} = g_i\,[S_i(S_i+1)]^{1/2}\,\mu_B$$

Comparînd ecuațiile de mai sus se observă că momentele feromagnetice și paramagnetice ale unui atom dat μ_{F_i} și μ_{P_i} sînt definite diferit și că într-o rețea cu subrețele multiple ele se combină diferit cu cele ale altor atomi, spre a da momente medii $\bar{\mu}_F$ și $\bar{\mu}_P$. Aceste considerații trebuiesc luate în seamă atît sub, cît și peste temperatura Curie.

12.9. Anizotropie și proprietăți de magnet permanent

În absența cîmpului exterior, momentele atomice într-un cristal al oricărei substanțe magnetice preferă să se alinieze după axele cristalografice. Această preferință se numește *anizotropie magnetocristalină.* Pentru un feromagnet sau ferimagnet această anizotropie este definită ca ener-

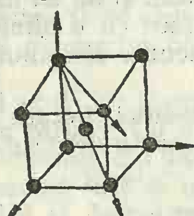


Fig. 12.3. Direcții de magnetizare.

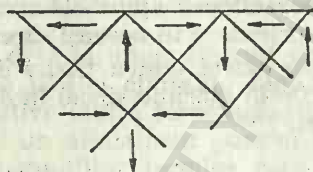


Fig. 12.4. Orientarea domeniilor.

gia unui cîmp extern necesară să rotească magnetizarea spontană în altă parte de la una din axele așa numite ușoare. Originea anizotropiei magnetocristaline constă într-un cuplaj efectiv al momentelor atomice prin mișcarea orbitală a electronilor cu cîmpul electrostatic al cristalului. Cîmpul cristalin este intens cînd înconjurul local cristalin al atomilor magnetici are simetrie mică și deci este de înțeles că anizotropia este caracteristică cristalelor necubice. Există și unele materiale puternic anizotrope magnetic cubice importante ca magneți permanenți.

Ferul pur constă din cristale cubice centrate (fig. 12.3). Direcțiile de magnetizare ușoară sînt $\pm x$, $\pm y$ și $\pm z$. Magnetizarea după fețele cubului este medie și cea după diagonala cubului este grea, de unde denumirea de axe de magnetizare medii și grele. Aceasta înseamnă că spinii nu se vor roti în masă ușor dintr-o direcție echivalentă în alta, deoarece au de trecut prin orientări nefavorabile, fenomen care face posibilă existența magneților permanenți.

În cazul ferului, sub punctul Curie (770°C) are loc o aliniere spontană (fără intervenția unui cîmp magnetic exterior) a momentelor magnetice atomice, ceea ce implică alinierea axelor de spin a anumitor electroni din fiecare atom. Nu este surprinzător că o temperatură mai ridicată distruge această aranjare ordonată.

Aranjarea paralelă a spinilor, energetic mai favorabilă, este prevăzută de mecanica cuantică și nu se datorește interacțiilor magnetice. O bucată de fier nemagnetizată este compusă din multe domenii în care toți spinii sînt aliniați într-un fel, dar cu o direcție diferită de a spinilor domeniilor vecine (fig. 12.4). În medie, pe întreaga piesă de fer nemagnetizat, toate direcțiile sînt egal repartizate, astfel încît nu rezultă nici un cîmp magnetic la scară largă. Un domeniu magnetic cuprinde miliarde de momente magnetice elementare. Împărțirea în domenii este mai favorabilă energetic decît aranjamentul cu toți spinii orientați într-o direcție. Energia înmagazinată în cîmpul cu toți spinii paraleli (magnet permanent în cîmp puternic) este mai mare decît cea necesară pentru a face ca o mică fracțiune de spin de la frontiera domeniului să fie nealiniată cu vecinii lor imediați.

Pentru ca o puternică anizotropie magnetocristalină dintr-un feromagnet să poată fi folosită ca o proprietate de magnet permanent, este necesar ca drept răspuns la cîmpul magnetic de inversare, magnetizarea să fie constrînsă să se rotească contra forțelor de anizotropie. Dacă această constrîngere este absentă, magnetizarea se va inversa la cîmpuri slabe de inversie, printr-un proces de mișcare a frontierelor domeniilor. Rezultatul se vede în figura 12.5, *a*, în care se obține o curbă histeresis îngustă, cu un cîmp coercitiv intrinsec, H_{ci}, foarte mic, care este specific pentru un specimen cu volum omogen.

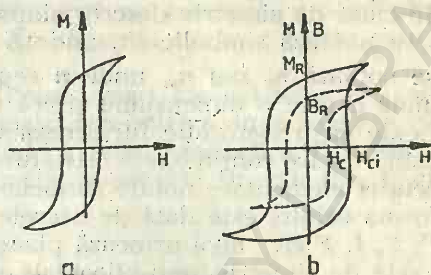


Fig. 12.5. Histerezisul magnetizării în *M* sau al inducției *B* față de cîmpul *H* pentru un material slab magnetic (*a*) și puternic magnetic (*b*).

Dacă materialul se divide în particule sferice mici de diametru comparabil cu frontiera unui domeniu (aproximativ 1 000 Å în cele mai multe materiale feromagnetice), existența frontierelor domeniilor în particule devine energetic nefavorabilă. Fiecare particulă este atunci un monodomeniu a cărui magnetizare se poate inversa de un cîmp exterior aproximativ egal cu cîmpul de anizotropie $2A/M_S$, unde A este coeficientul de anizotropie dominant, iar M_S — magnetizarea de saturație. Cîmpurile de anizotropie ale materialelor cunoscute variază cu peste cîteva mii de oersztezi. Din această cauză curba de histeresis a unor particule compacte de monodomenii este extrem de largă, ca în figura 12.5, *b*.

Valoarea unui magnet permanent este determinată de variația fluxului magnetic B față de H. Deoarece $B=H+4\pi M$, cîmpul coercitiv H_c este definit pentru $B=0$ și este mai mic decît H_{ci} definit la $M=0$ și este limitat de fapt la o valoare maximă de $4\pi M_R=B_R$, densitatea de flux remanent, fără a avea în vedere cît de mare este H_{ci}.

Magnetizarea ca și anizotropia cristalină trebuie să fie cît se poate de mari, pentru ca un material să se califice pentru a fi folosit ca un magnet de particule fine. Multe sisteme intermetalice au faze atomice ordonate feromagnetic care merită calificativul și care au, în unele cazuri, avantajul că procesul de ordonare atomică este neomogen și poate fi ușor controlat. Dacă un tratament termic adecvat poate produce regiuni foarte mici de fază ordonată, dispersată într-o matrice a unei faze slab magnetică dezordonată, rezultatul este magnetic analog cu particule compacte de monodomenii cu proprietăți dorite de magnet permanent.

12.10. Grupuri magnetice

Descrierea simetriei cristalelor ia în considerare elemente de simetrie simplă și complexă. Elementele de simetrie complexe sînt operațiile de translație, axele elicoidale și planele alunecătoare. Elementele de simetrie complexe sînt proprii motivului sau rețelei cristaline. Ținînd seama de

toate aceste elemente de simetrie s-au stabilit 230 combinații posibile, numite *grupe spațiale*, care se repartizează la cele 32 clase cristalografice cunoscute la poliedrele cristaline.

Grupele spațiale descriu simetria internă a cristalului, pe cînd cele 32 clase de simetrie descriu simetria externă. Translația peste o distanță t se notează simbolic Et, unde E reprezintă identitatea. Axele elicoidale se notează n_x sau $\tilde{n}_x$, unde n reprezintă o rotație de ordin n și $x=a/n$, unde a este o dimensiune tipică a celulei. Combinarea unui plan de reflexie cu o translație furnizează un plan alunecător. Există plane alunecătoare care conțin axele cristalului a, b sau c, sau paralele cu diagonalele celulei elementare notate simbolic cu n. În denumirea grupurilor spațiale, forma celulei este dată de literele mari ale rețelelor Bravais, de exemplu P, C, I, F etc., apoi urmează plane de simetrie simple, plane cu alunecare, axele de simetrie, axe elicoidale și numai dacă nu rezultă, implicit, centrele de simetrie și axele de inversie, respectiv giroidele.

Dacă un plan de reflexie sau un plan alunecător este perpendicular la o axă de simetrie, simbolul este $/m$, $/a$, $/b$ etc., în timp ce dacă planul conține axa, mișcarea se omite.

O notație ca 3_1 înseamnă o rotație dextrogiră de 120°, cu o deplasare a particulei cu 1/3 dintr-un parametru al celulei.

Descrierea geometrică a rețelei cristaline consideră o medie temporală a pozițiilor elementelor componente ale cristalului aflate în continuă mișcare. Cînd apare o mișcare relativă microscopică a elementelor, cu o medie temporală diferită de zero, aceasta reprezintă un fenomen de repetare a structurii cristaline care nu este inclusă în descrierea geometrică a rețelei. Astfel, cristalele ordonate magnetic (fero, feri și antiferomagnetice) prezintă o distribuție regulată a momentelor magnetice, care constituie un fenomen de repetare de tipul descris mai sus. Descrierea geometrică a rețelei, în aceste situații, nu mai constituie o reprezentare fidelă a cristalului.

Cristalele dia- și paramagnetice nu posedă rețele ordonate ale momentelor magnetice și sînt simetrice în timp. Pentru aceste cristale descrierea geometrică a rețelei reprezintă fidel sistemul fizic. Cristalele ordonate magnetic prezintă o magnetizare spontană, deci momentul magnetic mediat peste mai multe celule cristaline este diferit de zero. Aceste cristale nu sînt simetrice în timp, deoarece inversia temporală T (un operator care schimbă valoarea unei coordonate capabilă să ia două valori) schimbă sensul magnetizării spontane. Operatorul T al inversiei temporale, singur, nu este un operator de simetrie. Combinația lui T cu un operator spațial poate fi operator de simetrie. Ideea inversiei temporale a fost introdusă de S h u b n i k o v [3]. Rețelele magnetice se obțin din rețelele cristaline clasice prin procedeul obișnuit de construcție a grupurilor magnetice [4]. Pe lîngă cele 14 rețele Bravais clasice, care sînt un caz particular al rețelelor Bravais magnetice, mai există 22 rețele magnetice

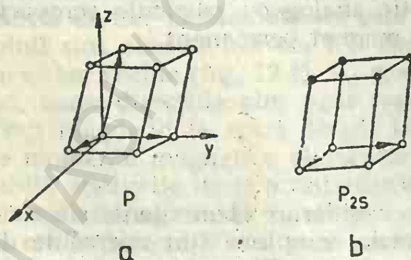


Fig. 12.6. Rețele Bravais din triclinic.

Bravais (două în triclinic, şapte în monoclinic, douăsprezece în ortorombic, şase în tetragonal, patru în trigonal şi hexagonal şi cinci în cubic), deci în total 36 reţele magnetice Bravais. Cele două reţele magnetice Bravais din triclinic se observă în figura 12.6. Linia care uneşte două cercuri pline sau goale este o translaţie simplă, linia care uneşte un cerc gol cu unul plin este o translaţie cu inversie temporală. În sistemul triclinic clasic există o singură reţea Bravais (fig. 12.6, *a*).

Se notează reţelele magnetice cu literele mari ale reţelelor Bravais cu indici *a*, *b*, *c* şi *s* care înseamnă translaţii primitive după axele *x*, *y*, *z* şi respectiv o direcţie oarecare. Astfel, o reţea magnetică P_{2a} este o reţea cu celula primitivă (*a*, *b*, *c*) construită pe reţeaua Bravais (2*a*, *b*, *c*).

12.11. Proprietăţi feromagnetice ale combinaţiilor de tip perowskit

Interacţiile coulombiene nu justifică ordinea magnetică deoarece în forma clasică nu depind de spin. Ordinea feromagnetică, forţele care apar între momentele magnetice ale atomilor cristalului se pot interpreta numai în cadrul mecanicii cuantice. Interacţiile care conduc la ordonarea magnetică se numesc *interacţii de schimb*. Acestea sînt definite ca parte din energia totală a sistemului, care depinde de orientarea relativă a spinilor.

În studiul feromagnetismului se ia deci în considerare numai acea parte a hamiltonianului, numită *hamiltonian Heisenberg*, care depinde de spinii care interacţionează în absenţa cîmpului magnetic.

O tratare a legăturii între structura spaţială a unei reţele de spini şi proprietăţile sale magnetice a fost propusă de Bertant. Această teorie pleacă de la hamiltonianul de interacţie a spinilor, luînd în considerare numai termenii de ordinul doi (model Heisenberg):

$$H=-2\sum_{r,r',i,j} \mathcal{J}_{ij}\ (r,r')S_i(r)S_j(r) \qquad (i,\ j=x,\ y,\ z)$$

unde $\mathcal{J}_{ij}$ este integrala de schimb. Spinii sînt vectori axiali, iar hamiltonianul de interacţie se scrie în funcţie de vectorii care formează baza reprezentărilor ireductibile. Hamiltonianul trebuie să fie invariant la operaţiile de simetrie spaţială ale grupului cristalografic respectiv şi la inversia spinilor. Toţi invarianţii de ordinul doi care formează hamiltonianul sînt produse de doi vectori de bază aparţinînd aceleiaşi reprezentări. În consecinţă, construirea hamiltonianului care dă proprietăţile magnetice se face determinînd: a) elementele de simetrie independente; b) baza reprezentărilor ireductibile; c) proprietăţile de transformare ale vectorilor bazei la acţiunea operatorilor de simetrie; d) invarianţii de ordinul doi care formează hamiltonianul de interacţie al unei structuri date (Bertant [5]).

Să considerăm ca exemplu structura de tip perowskit, ABO_3, (unde

A=Fe, Cr, Mn, iar B este un element de pămînt rar) (fig. 12.7). Această structură aparține grupului spațial ortorombic P_{bnm}, unde P este o rețea Bravais magnetică, iar b, n, m sînt plane de simetrie.

a) *Elementele de simetrie independente*. Acestea sînt cuprinse în tabelele internaționale pentru cristalografie. Atomii A ocupă pozițiile $\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right); \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right); \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ și $\left(0, \frac{1}{2}, 0\right)$. Spinii și rețelele lor Bravais se vor numerota cu 1, 2, 3, 4. Aceste poziții sînt centre de inversie. Atomii B ocupă pozițiile: $\left(x, y, \frac{1}{4}\right); \left(\bar{x}, \bar{y}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{4}\right)$. Spinii acestora se vor numerota cu 5, 6, 7, 8. Parametrii x, y sînt mici și deviațiile lor de la zero se neglijează. Cea mai generală poziție este poziția 8: $\pm(x, y, z); \left(\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z\right); \left(\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}+z\right); \left(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z\right)$. Elementele de simetrie independente (generatorii) sînt cele care operînd asupra unui punct (x, y, z) generează toate celelalte puncte echivalente ale poziției generale. Generatorii pot fi planele de simetrie b, n, m care notează grupul spațial. Este preferabil ca cele trei operații să fie rotațiile elicoidale $\tilde{2}_x \left(\text{în } \left(x, \frac{1}{4}, 0\right)\right)$ $\tilde{2}_y \left(\text{în } \left(\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4}\right)\right)$ și centrul de inversie $\bar{1}$ în punctul 1.

b) *Vectorii de bază*. Spinii S_j (j=1, 2, ..., 8) se transformă complicat la aplicarea operațiilor $\tilde{2}_x$, $\tilde{2}_y$, $\bar{1}$. Se caută atunci combinații liniare de vectori, care se transformă în ele însele la acțiunea acestor operatori. Considerăm separat grupele de atomi $\{A\}$ și $\{B\}$ care conțin cîte patru spini S_j.

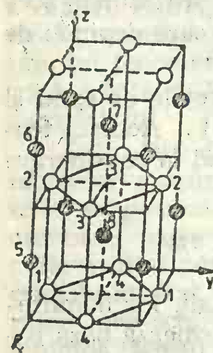


Fig. 12.7. Structură tip perowskit.

	S_1 S_5	S_2 S_6	S_3 S_7	S_4 S_8
F	+	+	+	+
C	+	+	−	−
A	+	−	+	−
G	+	−	−	+

Vom putea forma cu patru spini următoarele combinații:

$$F=S_1+S_2+S_3+S_4$$

care ia valoarea maximă pentru un aranjament feromagnetic al spinilor, și:

$$G=S_1-S_2+S_3-S_4$$

$$C=S_1+S_2-S_3-S_4$$

$$A=S_1-S_2-S_3+S_4$$

care iau valori maxime pentru aranjamente antiferomagnetice. Cei patru vectori F, G, C, A formează baza reprezentărilor ireductibile. Schema lor este dată în figura 12.8.

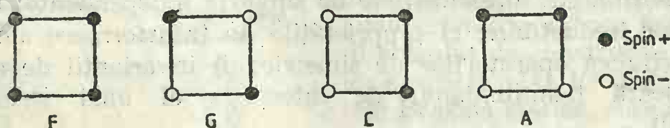


Fig. 12.8. Schema de dispunere a spinilor.

c) *Proprietățile de transformare* se determină acționînd cu operatorii $\tilde{2}_x$, $\tilde{2}_y$ și $\bar{1}$ asupra componentelor x, y, z ale vectorilor bazei. Ca exemplu se poate scrie:

$$\tilde{2}_x G_x = \tilde{2}_x(S_{1x} - S_{2x} + S_{3x} - S_{4x}) = S_{4x} - S_{3x} + S_{2x} - S_{1x} = -G_x$$

deoarece $\tilde{2}_x$ duce pe 1 în 4 și pe 2 în 3 fără a schimba semnul componentei x a spinului:

$$\tilde{2}_x G_y = -S_{4y} + S_{3y} - S_{2y} + S_{1y} = G_y$$

deoarece $\tilde{2}_x$ schimbă semnul componentei y a spinului. În tabelul 12.1 se prezintă proprietățile de transformare ale vectorilor bazei lui $\{A\}$, la operațiile $\tilde{2}_x$, $\tilde{2}_y$. S-a omis $\bar{1}$ care nu schimbă semnul și mută pe 1, 2, 3, 4 în ele însele sau în poziții echivalente. Pentru atomii în pozițiile $\{B\}$ vom forma baza F_B, G_B, C_B, A_B cu aceleași operații de simetrie $\tilde{2}_x$, $\tilde{2}_y$, $\bar{1}$ și vom

Tabelul 12.1

Proprietăți de transformare ale bazei $\{A\}$

Vectori	Operatori $\tilde{2}_x$			Operatori $\tilde{2}_y$		
	x	y	z	x	y	z
F	+	—	—	—	+	—
G	—	+	+	—	+	—
C	—	+	+	+	—	+
A	+	—	—	+	—	+

Tabelul 12.2

Proprietăți de transformare ale bazei $\{B\}$

Vectori	Operatori $\tilde{2}_x$			Operatori $\tilde{2}_y$			Operatori $\bar{1}$		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
F_B	+	—	—	—	+	—	+	+	+
G_B	+	—	—	+	—	+	—	—	—
C_B	—	+	+	+	—	+	+	+	+
A_B	—	+	+	—	+	—	—	—	—

obține aceleași combinații, doar că indicii 5, 6, 7, 8 vor înlocui pe 1, 2, 3, 4. În tabelul 12.2 se prezintă proprietățile de transformare ale bazei $\{B\}$. În tabel apare $\bar{1}$, deoarece odată cu trecerea lui 5 în 6 și a lui 7 în 8, această operație schimbă semnul unor componente ale vectorilor bazei.

d) *Invarianții*. Se construiesc invarianți pentru fiecare din cele două subrețele. Invariații lui $\{A\}$ se construiesc cu tabelul 12·1 din care vom alege componentele care se transformă în același mod.

Vom numi *reprezentare* o mulțime de proprietăți de transformare date. De exemplu proprietățile de transformare ale lui C_x sub acțiunea operațiilor $\tilde{2}_x$, $\tilde{2}_y$, $\bar{1}$ se pot scrie (—++), adică C_x schimbă semnul sub acțiunea lui $\tilde{2}_x$, în timp ce sub acțiunea lui $\tilde{2}_y$ și $\bar{1}$ îl păstrează. Deoarece $\bar{1}$ nu schimbă semnul nici unui vector de bază, avem doar patru posibilități, deci patru seturi de proprietăți de transformare, adică patru reprezentări:

$$\Gamma_1(+++),\quad \Gamma_2(+-+),\quad \Gamma_3(-++),\quad \Gamma_4(--+)$$

În tabelul 12.3 s-au aranjat pe aceeași linie componentele vectorilor de bază care aparțin aceleiași reprezentări. Hamiltonianul trebuie să fie invariant la inversia temporală, și deci trebuie constituiți invarianții de ordinul doi care se obțin ca produse de două componente ce se transformă

după aceeași reprezentare. Pentru reprezentarea Γ_4, spre exemplu, există șase produse:

$$G_x^2,\ A_y^2,\ F_z^2,\ G_xA_y,\ A_yF_z,\ F_zG_x$$

care sînt invarianți, adică nu schimbă semnul la aplicarea operațiilor de simetrie.

Semnificația fizică a invarianților este următoarea: Dacă interacțiile de schimb între spini sînt izotrope, va apare doar unul din modurile pure

Tabelul 12.3

Reprezentările vectorilor bazei lui $\{A\}$

Reprezentări			
$\Gamma_1(+++)$	A_x	G_y	C_z
$\Gamma_2(+-+)$	F_x	C_y	G_z
$\Gamma_3(-++)$	C_x	F_y	A_z
$\Gamma_4(--+)$	G_x	A_y	F_z

Tabelul 12.4

Reprezentările vectorilor bazei $\{B\}$

Reprezentări			
$\Gamma_1(+++)$			C_z
$\Gamma_2(+-+)$	F_x	C_y	—
$\Gamma_3(-++)$	C_x	F_y	
$\Gamma_4(--+)$			F_z
$\Gamma_5(++-)$	G_x	A_y	
$\Gamma_6(+--)$			A_z
$\Gamma_7(-+-)$			G_z
$\Gamma_8(---)$	A_x	G_y	

F, G, C sau A. Atunci hamiltonianul se va reduce la pătratul unuia din acești vectori, înmulțit cu un coeficient. În prezența interacțiilor anizotrope, vor apărea amestecuri cu celelalte moduri, unul dintre acestea fiind predominant. Analiza tabelului reprezentărilor arată că modul predominant se poate amesteca cel mult cu încă două moduri, dar niciodată cu toate celelalte trei. De exemplu, dacă G_x este predominant, acesta se poate amesteca doar cu modurile ce aparțin lui Γ_4, adică A_y și F_z, deci nu se poate amesteca cu un mod C, în pozițiile $\{A\}$ ale ferului.

Invarianții subrețelei $\{B\}$ se construiesc din tabelul 12.2. Vom avea opt reprezentări Γ_i date în tabelul 12.4. Să considerăm ca exemplu rețelele ferului în $LaFeO_3$, $NdFeO_3$, $HoFeO_3$, $ErFeO_3$ (ca și de altfel alte ortoferite ale pămînturilor rare) ce aparțin tipului G. Conform cu tabelul 12.3 feromagnetismul reprezentat de F_x, F_z poate fi asociat respectiv cu G_z, G_x (feromagnetismul F_y nu se poate asocia cu tipul G al rețelei).

Pentru $HoFeO_3$ și $ErFeO_3$ se arată prin difracție de neutroni că G_x este o bună aproximație la temperatura camerei. Din tabelul 12.3 se evidențiază că feromagnetismul slab al acestor compuși poate apărea doar pe direcția z (Deoarece F_z aparține aceleiași reprezentări ca și G_x). Aceasta s-a confirmat prin măsurători magnetice.

Măsurătorile experimentale au arătat că între 60—80 K, $HoFeO_3$ și $ErFeO_3$ prezintă un feromagnetism slab pe direcția x. Experiențele prin difracție de neutroni vor trebui să arate existența componentei G_z. Se poate deci construi un hamiltonian:

$$H = \frac{a}{2}F^2 + \frac{a_1}{2}F_x^2 + \frac{a_2}{2}F_z^2 + \frac{b}{2}G^2 + \frac{b_1}{2}G_x^2 + \frac{b_3}{2}G_z^2 + d_1F_xG_z + d_3F_zG_x$$

format din invarianţii de ordinul doi adecvaţi acestei structuri. Există un număr mare de substanţe feromagnetice (tabelul 12.5).

Tabelul 12.5

Substanţe feromagnetice

Compus	T_N [K]	Structură magnetică	Moment magnetic, μ_B
$FeCr_2O_4$	82	feromagnetică	
$CuCr_2Se_4$	—	feromagnetică	2,8 Cr
$CuCr_2Te_4$	—	feromagnetică	3,1 Cr
Fe_2O_3	948	feromagnetism slab	~5
V_2O_3	170	feromagnetică (100)	1,2
Fe_3Pt	—	feromagnetică	3,3 Fe; 1,5 Pt
Ni_3Mn	—	feromagnetică	3,2 Mn; 0,4 Ni
Pd_3Fe	540	feromagnetică	3,1 Fe; 0,4 Pd
Pt_3Mn	390	feromagnetică	3,6 Mn; 0,3 Pt

Proprietăţile magnetice macroscopice ale unei substanţe pot fi obţinute plecînd de la ecuaţia lui Schrödinger a unei particule în cîmp magnetic [6].

Plecînd de la hamiltonianul de tip Heisenberg este dificil de a calcula proprietăţile magnetice ale cristalului, dată fiind imposibilitatea tratării în mod exact a problemei mai multor corpuri. O clasă de aproximaţii o reprezintă *modelul Ising*. Există multe alte modele [7].

Energia de schimb în oxizii magnetici este de tip indirect (superschimb). Energia între spinii ionilor metalici vecini în structurile de tip perowskit s-a găsit adesea negativă. De aceea aliniamentul antiparalel are cea mai scăzută energie. S-a propus ca acest aliniament să fie cauzat de interacţia ionilor metalici cu ionii de oxigen dintre ei.

Feromagnetismul sistemului $La(Mn_{1-x}Ni_x)O_3$, studiat de Wold [8], poate fi cauzat de interacţiile Ni^{3+}—Mn^{3+} şi Ni^{3+}—Ni^{3+}. Totuşi este posibil ca Mn^{4+} şi Ni^{2+} să fie prezent în anumite goluri şi ar putea interacţiona.

Blasse [9], studiind sistemul $La(B^{I}_{0,5}\,Mn_{0,5})O_3$ (B^I=Mg, Co, Ni, Cu), a găsit interacţii de schimb magnetic între B^I şi Mn^{4+} pozitive în compuşii feromagnetici. Momentul de saturaţie al $La(Co_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ şi $La(Ni_{0,5}$-$Mn_{0,5})O_3$ creşte prin călirea compuşilor care măreşte ordonarea ionilor B şi descreşte numărul interacţiilor antiferomagnetice B^I—O—B^I şi Mn^{4+}—O—Mn^{4+}, astfel încît se aşteaptă o descreştere a temperaturii Curie, ceea ce s-a găsit experimental.

În perowskiţii antiferomagnetici ordonaţi $A(B^{I}_{0,5}\;B^{II}_{0,5})O_3$, unde B^I este un ion paramagnetic, s-a găsit superschimbul B^I—O—B^{II}—O—B^I.

12.12. Proprietăți feromagnetice ale feritelor spinelice

Structura spinelică și-a luat numele de la mineralul Al_2MgO_4. Structura generală a acestor compuși este AB_2O_4, unde ionul O^{2-} poate fi înlocuit cu S^{2-} și Se^{2-}, iar A și B sînt ioni metalici. În feritele obișnuite A este un ion bivalent Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+} sau Mg^{2+}, iar B este unul din ionii trivalenți Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Al^{3+}, Ga^{3+}. Celula de bază a rețelei de simetrie cubică conține opt „molecule" de tip AB_2O_4. Ionii O^{2-}, mai mari, formează o rețea cubică cu fețe centrate. În interiorul acestei rețele există două tipuri de poziții interstițiale: a) poziții tetraedrice care au ca vecini patru ioni O^{2-}; b) poziții octaedrice, care au ca vecini șase ioni O^{2-}. Într-o asemenea celulă sînt 64 poziții tetraedrice și 32 octaedrice, din care numai opt poziții *A* și 16 poziții *B* sînt ocupate de ionii metalici. Împărțim celula în opt cuburi cu latura $a/2$. Anionii în fiecare optime sînt în număr de patru și ocupă vîrfurile unor tetraedri (fig. 12.9). Aceștia sînt așezați după diagonalele mari ale cubului. Pozițiile cationilor sînt aceleași numai în optimile ce au o muchie comună. Astfel, în jumătate din optimi, ionii ce ocupă poziții tetraedrice sînt așezați în centru și respectiv în colțurile cubului. În celelalte optimi, nu mai apare poziția centrală, ionii ocupînd jumătate din colțurile optimii. Pozițiile octaedrice (*B*) apar doar în al doilea tip de optime.

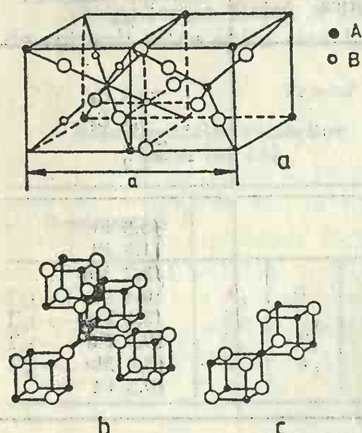


Fig. 12.9. Structura spinelilor.

Simetria locală a ionilor ce ocupă poziții tetraedrice și octaedrice se observă în figura 12.9, *b* și respectiv *c*. Ionii din poziții octaedrice sînt înconjurați de ioni de oxigen cu simetrie cubică deformată. Pentru acești ioni direcțiile (111) sînt axe de simetrie. Ionii de tip A sînt înconjurați de patru ioni de oxigen la distanța $a\sqrt{3}/8=0{,}216\ a$ și ionii de tip *B* de șase ioni oxigen la distanța $a/4=0{,}25\ a$.

Ionii de oxigen formează o rețea cubică cu fețe centrate deformată de ionii metalici. Distanța dintre ionii de tip A și vecinii de oxigen devine $a\sqrt{3}(1/8+\delta)$. Rezultă o modificare a simetriei octaedrice.

Octaedrul regulat își conservă numai una din axele de ordinul patru. Modificarea simetriei cubice se reflectă în comportarea magnetică a ionilor ocupînd pozițiile *B*. Vecinătatea fiecăreia din subrețelele B_1, B_2, B_3 și B_4 este deformată după o axă de ordinul patru, astfel că se conservă simetria cubică a rețelei. Pot să intervină deformații ale rețelei și ca rezultat al efectului Jahn-Teller.

În celula elementară a spinelilor, ionii metalici ocupă opt poziții tetraedrice și șase octaedrice. La început s-a crezut că cei opt ioni divalenți M^{2+} ocupă cele opt poziții tetraedrice și că 16 ioni M^{3+} pozițiile octaedrice, ca în $MgAl_2O_4$. Această structură prezintă denumirea de *spinel normal*.

Pot apare și situații în care opt ioni M^{2+} ocupă opt din cele 16 poziții octaedrice în timp ce ionii trivalenți sînt distribuiți în mod egal în poziții octaedrice și tetraedrice. Această structură este de tip spinel invers.

Structurile de spinel normal sau invers reprezintă situații extreme. De obicei, distribuția cationilor se face după relația $[M_x^{2+} Fe_{1-x}^{3+}]_O [M_{1-x}^{2+} Fe_{1+x}^{3+}]_T O_4$ unde indicii O și T reprezintă ioni ce ocupă poziții octaedrice sau tetraedrice. O distribuție aleatoare implică o valoare $x=1/3$. Parametrul x, care măsoară gradul de inversie, este determinat și de tratamentul termic. Pentru spinelii $MgFe_2O_4$ și $CuFe_2O_4$ răciți rapid, gradul de inversie satisface relația lui Boltzmann:

$$x(x+1)(1-x)^{-2}=\exp^{-\varepsilon/k_BT}$$

unde $\varepsilon=0{,}22\cdot10^{-19}$ joule (0,14 eV).

Distribuția ionilor în pozițiile A și B este influențată de raza ionilor (ionii trivalenți mai mici furnizează structuri de spinel invers), configurația electronică (ionii Ni^{2+} și Cr^{3+} preferă poziții octaedrice), energia electrostatică (ioni cu sarcini mici cu număr de coordinație patru și cei cu sarcini mai mari cu număr de coordinație șase prezintă un minim al energiei electrostatice).

Proprietățile magnetice ale feritelor spinelice au fost analizate folosind *aproximația cîmpului molecular*. Se pleacă de la un model cu două subrețele magnetice corespunzînd ionilor ce ocupă pozițiile A și B, ale căror magnetizări sînt orientate antiparalel.

Interacțiile care conduc la o ordonare magnetică se numesc *interacții de schimb*. Conceptul de *cuplaj de schimb* a doi sau mai mulți spini a apărut în cadrul teoriei Heitler-London a legăturii chimice. Interacțiile de schimb sînt definite ca parte a energiei totale a sistemului, care depinde de orientarea relativă a spinilor. Interacția cea mai puternică este cea între subrețele. Curba magnetizării spontane și a susceptivității magnetice verificată și de calcule, pentru Fe_2O_3CoO, este dată în figura 12.10.

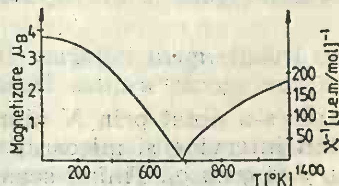


Fig. 12.10. Magnetizarea spontană a Fe_2O_3CoO.

Modelul cîmpului molecular a fost elaborat de W e i s s [10] care și-a propus să explice magnetizarea spontană sub temperatura T_C și apariția unei magnetizări însemnate sub acțiunea unui cîmp magnetic extern H slab. Weiss a folosit ipoteza că materialul feromagnetic constă din domenii magnetice, magnetizate spontan și orientate după direcții de magnetizare ușoară. În lipsa cîmpului magnetic extern magnetizarea ansamblului este nulă. Cîmpul estern orientează domeniile. Domeniul are o magnetizare spontană datorită unui cîmp molecular H_m (cîmp efectiv) care aliniază momentele magnetice ale atomilor în cadrul domeniului. Weiss postulează proporționalitatea cîmpului molecular H_m cu magnetizarea M:

$$H_m=N_{ii}M$$

unde N_{ii} se numește *coeficientul cîmpului molecular*. Magnetizarea nu este produsă numai de cîmpul extern H, ci și de magnetizarea proprie a sistemului:

$$M=\chi_0(H+N_{ii}M)$$

Abia după formularea de către Heisenberg și Dirac a hamiltonianului care descrie interacțiile magnetice s-a înțeles sensul fizic al constantei cîmpului molecular.

Hamiltonianul Heisenberg pentru interacțiile magnetice între spinii atomului i și spinii celor Z atomi vecini în ordinul unu este:

$$\mathcal{H}_m = -2\mathcal{J}_{ij} S_i \sum_{j=1}^{Z} S_j$$

dar se pot include și alte interacții. Înlocuind interacțiile magnetice cu un cîmp efectiv H_m se obține:

$$\mathcal{H}_m = -g\mu_0\mu_B S_i H_m$$

Egalînd cele două relații anterioare se poate scrie:

$$H_m = \frac{2\mathcal{J}_{ij}}{\mu_0\mu_B g} \sum_{j=1}^{Z} S_j$$

Dacă fiecare S_j poate fi înlocuit prin valoarea sa medie $<S_j>$ și toți atomii magnetici sînt identici și echivalenți, magnetizarea cristalului devine:

$$M = Ng\mu_B <S_j>$$

În acest caz putem scrie:

$$H_m = \frac{2_z\mathcal{J}_{ij}}{g\mu_B\mu_0} <S_j> = \frac{2_z\mathcal{J}_{ij}}{Ng^2\mu_B^2\mu_0} M$$

De aici rezultă:

$$N_{ii} = \frac{2_z\mathcal{J}_{ij}}{Ng^2\mu_B^2\mu_0}$$

unde s-a notat prin N numărul de atomi pe unitatea de volum. În cazul cînd intervine și mișcarea orbitală pe lîngă cea de spin, S se înlocuiește cu J și g cu g_J. Ținînd seama de teoria cuantică elementară a paramagnetismului [11] dependența de temperatură a magnetizării cristalului este dată de relația:

$$M(T) = Ng_J\mu_B J B_J(x)$$

unde

$$x = \frac{Jg_J\mu_0\mu_B H_T}{k_B T} \qquad (1)$$

și

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth} \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \operatorname{cth} \frac{x}{2J}$$

Notînd prin $M(0)$ magnetizarea spontană la $0K$:

$$M(0) = Ng_J\mu_B J$$

se obține:

$$\frac{M(T)}{M(0)} = B_J(x) \qquad (2)$$

Înmulţind relaţia (1) prin $M(0)$ se obţine:

$$\frac{M(T)}{M(O)}=\frac{k_B T x}{N_{ii} N g_J^2 \mu_B^2 J^2 \mu_0} \tag{3}$$

Eliminarea parametrului x între ultimile două relaţii duce la o relaţie explicită a magnetizării. Se preferă o rezolvare grafică (fig. 12.11). Se observă că punctul P reprezintă o intersecţie a ultimelor două ecuaţii. Pentru o temperatură mai mică decît cea critică, T_c, magnetizarea spontană este diferită de zero. Dispariţia magnetizării spontane corespunde cazului cînd dreapta (3) este tangentă la curba (2). În acest caz panta dreptei:

$$\frac{\partial M(T)}{\partial x}=\frac{k_B T_c}{\mu_0 \mu_B N_{ii} g_J J}$$

trebuie să fie egală cu panta curbei (2):

$$\left.\frac{\partial M}{\partial x}\right|_{x=0}=M(0)\left|\frac{\partial B_J(x)}{\partial x}\right|_{x=0}=\frac{N g_J \mu_B (J+1)}{3}$$

De aici rezultă temperatura Curie, T_C, feromagnetică:

$$T_C=\frac{N g_J^2 \mu_B^2 \mu_0 N_{ii} J(J+1)}{3k_B}$$

Se preferă reprezentarea magnetizării spontane redusă $M(T)/M(O)$ în funcţie de temperatura redusă T/T_c din figura 12.12. Relaţiile de mai sus se pot particulariza pentru diferite domenii de temperatură. Magnetizarea spontană deasupra temperaturii T_c este nulă.

Teoria cîmpului molecular permite calculul variaţiei magnetizării cu temperatura. Această teorie prezintă unele lipsuri asupra cărora nu insistăm.

Există un număr de spineli normali (cromiţi, manganiţi sau vanadiniţi) în care modelul cu două subreţele nu mai este valabil, ca urmare a

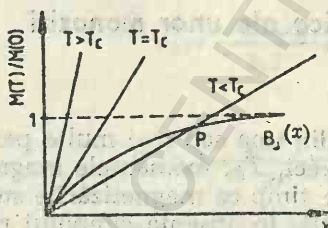


Fig. 12.11. Reprezentarea grafică a relaţiilor (2) şi (3).

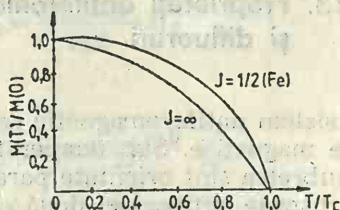


Fig. 12.12. Magnetizarea spontană.

unor interacţii puternice între momentele magnetice ale atomilor care ocupă poziţii octaedrice comparabile ca mărime cu acelea între subreţele şi deci poate apărea o structură triunghiulară. Structurile magnetice ale unor cromiţi şi manganiţi se observă în tabelul 12.6, care arată că s-au luat în considerare diferite tipuri de structuri magnetice.

Tabelul 12.6

Structurile magnetice ale unor cromiţi şi manganiţi

Compus	T_N [K]	Structură magnetică	Moment magnetic, μ_B
$MgCr_2O_4$	16	complexă	2,2
$MnCr_2O_4$	43	ferimagnetică	
	(18)	spirală conică	4,3 Mn; 2,0 şi 3,1 Cr
$CrMn_2O_4$	65	ferimagnetică tip Yafet-Kittel	4,1 Mn
	(45)		1,7 Cr
Mn_3O_4	43	tip Yafet-Kittel	4,7 Mn_I
	(33)	complexă	3,7 Mn_{II}

Există ferite hexagonale. Dintre acestea feritele cu structuri tip magnetoplumbit, cu formula: $AO \cdot 6B_2O_3(AB_{12}O_{19})$, unde $A=Ba^{2+}$, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+} şi $B=Fe^{3+}$, Al^{3+}, Ga^{3+}, Cr^{3+}. Aceste substanţe sînt numite *ferite de tip M*. Structura de tip *M* poate fi construită din blocuri de tip spinelic *(S)* între care sînt interpuse blocuri hexagonale *(R)* conţinînd ioni divalenţi. Tipurile cristaline R^* şi S^* sînt obţinute din celulele *R* şi *S* prin rotaţii cu 180° în jurul axei *c*. Structura poate fi descrisă prin secvenţa RSR*S* şi astfel celula elementară conţine un număr de ioni ce corespunde la compoziţia $2(AB_{12}O_{19})$. Atomii B ocupă cinci poziţii diferite din punct de vedere al coordinării şi orientării spinului. Importanţa acestei neobişnuite aranjări a atomilor asupra proprietăţilor magnetice este deosebită. Materialele au o anizotropie cristalină uniaxială ridicată. Aceste materiale sînt utilizate ca magneţi permanenţi. Anizotropia magnetocristalină uniaxială a feritelor de tip M poate fi atribuită ionilor Fe^{3+} aflaţi în poziţii trigonal bipiramidale (cu coordinaţia cinci a ionilor Fe^{3+}). Cîmpul cristalin puternic în aceste poziţii determină o contribuţie semnificativă a interacţiei spin-orbită.

12.13. Proprietăţi antiferomagnetice ale unor monoxizi şi difluoruri

Un sistem antiferomagnetic constă din una sau mai multe perechi de subreţele magnetice. Sub temperatura Néel, T_N, momentele magnetice în fiecare subreţea sînt orientate paralel, în timp ce magnetizările subreţelelor sînt dispuse antiparalel două cîte două. În absenţa cîmpului magnetic extern, magnetizarea rezultantă este nulă, deşi dependenţa de temperatură a magnetizării fiecărei subreţele este asemănătoare cu aceea a unui feromagnet.

O problemă importantă a antiferomagnetismului o constituie originea interacţiilor de schimb. Mecanismul de superschimb [12, 13] este specific pentru analiza comportării materialelor antiferomagnetice.

Studiul ordinei magnetice dintr-un cristal antiferomagnetic se face prin difracţie de neutroni. Modul de dispunere a momentelor magnetice

în MnO, prima substanță analizată prin difracție de neutroni, se observă în figura 12.13.

Să considerăm un antiferomagnet Néel cu două rețele A și B ale căror momente magnetice sînt dispuse antiparalel [5]. Admitem că momentele magnetice ale atomilor din prima sferă de coordinație sînt orientate antiparalel la momentul atomului considerat, condiție valabilă pentru rețele cubice și cubice centrate. Cîmpul molecular H_{mA} și H_{mB} care acționează asupra unui atom din subrețeaua A și respectiv B este dat de relațiile:

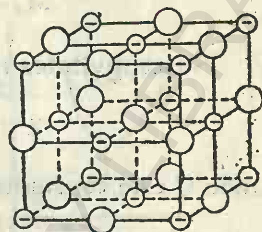
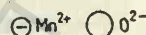



Fig. 12.13. Structura magnetică a MnO.

$$H_{mA}=-N_{AA}M_A-N_{AB}M_B;\ H_{mB}=-N_{BA}M_A-N_{BB}M_B$$

în care N_{ij} sînt coeficienții cîmpului molecular. Ținînd seama de faptul că același tip de atom ocupă atît pozițiile A cît și B, avem:

$$N_{AA}=N_{BB}=N_{ii};\ N_{AB}=N_{BA}$$

Deoarece interacția între vecinii de ordinul unu este antiferomagnetică, avem $N_{AB}>0$. Valoarea și semnul lui N_{ii} depinde de materialul studiat. Sub acțiunea unui cîmp magnetic extern H, cîmpurile moleculare acționînd asupra atomilor din subrețelele A și respectiv B sînt:

$$H_A=H-N_{ii}M_A-N_{AB}M_B \qquad (4)$$

$$H_B=H-N_{AB}M_A-N_{ii}M_B \qquad (5)$$

Dependența de temperatură a magnetizării substanțelor poate fi exprimată similar cu cea în cazul feromagnetismului, prin *funcțiile Brillouin:*

$$M_A=1/2Ng_J\mu_BJB_J(x_A) \qquad (6)$$

$$M_B=1/2Ng_J\mu_BJB_J(x_B) \qquad (7)$$

în care:

$$x_A=\frac{Jg_J\mu_0\mu_B}{k_BT}H_A;\ x_B=\frac{Jg_J\mu_0\mu_B}{k_BT}H_B$$

iar:

$$B_J(x_A)=\frac{2J+1}{2J}\operatorname{cth}\frac{2J+1}{2J}x_A-\frac{1}{2J}\operatorname{cth}\frac{x_A}{2J}$$

$$B_J(x_B)=\frac{2J+1}{2J}\operatorname{cth}\frac{2J+1}{2J}x_B-\frac{1}{2J}\operatorname{cth}\frac{x_B}{2J}$$

unde J este momentul cinetic total, N numărul de ioni în unitatea de volum, μ_B momentul magnetic al speciei B, g_J valoarea lui g pentru un J dat. La temperaturi ridicate, dacă saturația este neglijabilă (H nu este mare), se poate lua:

$$B_J(x)\simeq\frac{J+1}{3J}x$$

care introdusă în (6) și (7) și cu (4) și (5) ne permite să scriem:

$$M_A=\frac{N\mu_0\mu_B^2\, g_J^2(J+1)}{6k_BT}(H-N_{ii}M_A-N_{AB}M_B)$$

$$M_B=\frac{N\mu_0\mu_B^2\, g_J^2(J+1)}{6k_BT}(H-N_{AB}M_B-N_{ii}M_B)$$

Susceptivitatea magnetică a sistemului este dată de:

$$\chi=\frac{M_A+M_B}{H}=\frac{C}{2HT}(2H-(N_{ii}+N_{AB})M)$$

unde C este constanta Curie:

$$C=\frac{N\mu_0\mu_B^2\, g_J^2J(J+1)}{3k_B}$$

Din relațiile de mai sus se obține o relație tip Curie-Weiss:

$$\chi=\frac{C}{T+\theta}$$

unde $\theta=1/2C(N_{ii}+N_{AB})$ reprezintă temperatura Curie asimptotică. În relațiile de mai sus s-a notat cu N numărul total de momente magnetice pe unitatea de volum. Se observă că:

$$N_{AB}=-\frac{2}{N}\sum_{j\in B}n_{ij}\quad i\in A$$

$$N_{ii}=\frac{2}{N}\sum_{j\in A,\,B}n_{ij}\quad i\in A,\,B$$

și n_{ij} caracterizează interacția dintre doi atomi i și j.

Temperatura Néel, T_N, este definită ca temperatura critică la care magnetizarea spontană a uneia din subrețele tinde la zero (M_A și M_B avînd mărimi egale opuse ca semn) sau altfel spus, temperatura la care susceptivitatea magnetică devine infinită. Dacă efectele de saturație nu sînt importante $H=0$, relațiile de mai sus devin:

$$M_A=\frac{C}{2T}(-N_{ii}M_A-N_{AB}M_B)$$

$$M_B=\frac{C}{2T}(-N_{AB}M_A-N_{ii}M_B)$$

Pentru valori diferite de zero ale magnetizărilor subrețelelor, determinantul format din coeficienții lui M_A și M_B trebuie să fie nul. Rezultă:

$$T_N=\frac{C}{2}(N_{AB}-N_{ii})$$

Raportul θ/T_N este:

$$\frac{\theta}{T_N}=\frac{N_{AB}+N_{ii}}{N_{AB}-N_{ii}}=\frac{1+\alpha}{1-\alpha}$$

Acesta permite, în principiu, determinarea mărimii $\alpha = N_{AB}/N_{ii}$ respectiv importanța relativă a interacțiunilor magnetice.

Dependența susceptivității de temperatură se observă în figura 12.14. În ultimul caz materialele sînt metamagnetice. În jurul lui T_N se observă o curbură ca și pentru materialele feromagnetice care relevă o ordine de raza mică de acțiune.

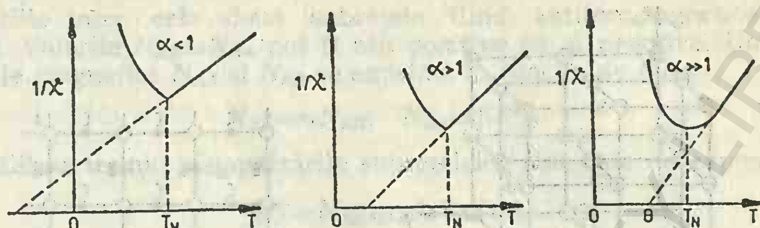


Fig. 12.14. Variația $1/X$ cu T pentru feromagnetice.

În cele de mai sus s-a aplicat modelul cîmpului molecular al antiferomagnetismului. Aproximația cîmpului molecular ia în considerare interacțiile unui atom cu restul cristalului sub forma unui cîmp efectiv (molecular). În cazul antiferomagnetismului atomii nu sînt din punct de vedere magnetic echivalenți. Deci se analizează acțiunea cîmpurilor moleculare asupra unui atom al fiecărei rețele magnetice constituente a cristalului.

Cristalele antiferomagnetice se clasifică în trei grupe distincte: izolatori magnetici, metale și aliaje, sticle magnetice. Dintre izolatorii magnetici menționăm cîte doi compuși care cristalizează în sistemul cubic, tetragonal, hexagonal și romboedric (tabelul 12.7). Compușii cubici cu volum centrat pot prezenta mai multe moduri de ordine magnetică. Tipul doi de ordine antiferomagnetică în rețeaua cubică centrată consideră interacția între vecinii de ordinul doi mai mare decît cea între vecinii de ordinul unu. În acest tip de ordine magnetică orice atom are, în prima sferă de coordinație, atomi ce au spinul orientat atît paralel cît și antipa-

Tabelul 12.7

Compuși antiferomagnetici

Compus	Structură cristalină	Structură magnetică	T_N [K]	θ [K]	Moment magnetic efectiv, μ_B
MnO	NaCl cubic	Tip II	120	610	5,95
FeO	NaCl cubic	Tip II	198	507	4,60
MnF_2	TiO_2 tetragonal	Moment paralel la axa c	72–75	113,2	5,70
NiF_2	TiO_2 tetragonal	Moment ⊥ pe axa c și 13° cu axa |100|	78,5–83	115,6	3,50
$FeBr_2$	CdI_2 hexagonal	Momente || la axa c	11	– 6	—
$FeCl_2$	$CdCl_2$ hexagonal	Momente || la axa c	23–24	–48	—
$FeTiO_3$	Romboedric	—	55–68	—	—
$FeCO_3$	Romboedric	—	17,5–18,1	—	—

ralel la spinul atomului considerat (fig. 12.15). Pentru claritate menționăm că tipul doi este o rețea obișnuită de NaCl în care se găsește un cub simplu. Aliajele pămînturilor rare sînt în cea mai mare parte ordonate antiferomagnetic: $TbAl(10)$, $TbIn_3(10,05)$, $DyIn_3(10,78)$, $HoIn_3(10,65)$, Tb_3Ni (10), $Dy_3Ni(10,6)$, $Ho_3Ni(11,1)$ etc. În paranteză s-a dat momentul magnetic efectiv în μ_B.

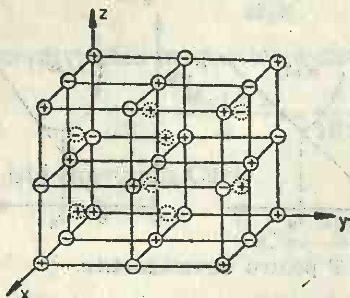


Fig. 12.15. Ordine magnetică tip II în rețeaua cubică centrată.

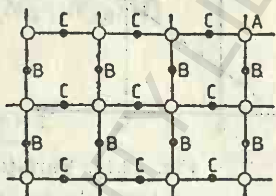


Fig. 12.16. Rețea Ising decorată.

Ordinea magnetică și împărțirea în subrețele nu este dată ci este rezultatul cerinței de a avea un minim al energiei cristalului, fiind dat un sistem de interacții magnetice.

12.14. Materiale ferimagnetice

Dependența de temperatură a magnetizării spontane a unor cristale ferimagnetice se poate aborda folosind, dintre multe modele, *modelul Ising* (modelul rețelei decorate) sau *modelul cîmpului molecular*.

În rețeaua Ising decorată (fig. 12.16) aranjamentul atomilor este asemănător cu cel din spinelii normali. Această rețea poate fi împărțită în două subrețele L_1 și L_2. Fiecare nod L_1 este ocupat în totdeauna de un atom A, în timp ce pe nodurile L_2 sînt aranjați numai atomi B. Se consideră că interacțiile între spinii atomilor aflați în pozițiile L_1 și spinii atomilor B aflați pe pozițiile L_2 sînt antiferomagnetice. Pozițiile L_1 au în prima sferă de coordinație numai poziții L_2, iar L_2 numai poziții L_2.

Néel [10] folosind aproximația cîmpului molecular a elaborat prima descriere teoretică a comportării materialelor ferimagnetice. Modelul său consideră două subrețele (A și B), momentele magnetice ale acestora fiind antiparalel orientate și avînd mărimi diferite. Coeficienții cîmpului molecular N_{AA}, N_{AB}, N_{BB} caracterizează interacțiile magnetice. Cu interacții de tip Heisenberg, coeficienții cîmpului molecular devin:

$$N_{ij}=\frac{2X_{ij}\mathcal{J}_{ij}}{N_j g_i g_j \mu_0 \mu_B^2}$$

unde $\mathcal{J}_{ij}$ reprezintă integrala de schimb, X_{ij} numărul de vecini j ai unui atom i, N_j numărul de atomi j în rețea, iar g_i și g_j factorii de despicare spectroscopică (i, $j=A$, B).

Cîmpurile moleculare H_{mA} și H_{mB} și externe acționînd asupra unui purtător magnetic aparținînd subrețelei A și respectiv B sînt date de expresiile:

$$H_A = H - N_{AA}M_A - N_{AB}M_B$$

$$H_B = H - N_{AB}M_A - N_{BB}M_B$$

Interacțiile între cele două subrețele fiind antiferomagnetice avem: $N_{AB} > 0$. Valorile $N_{AB} = N_{BA}$ pot fi atît pozitive cît și negative. Uneori interacțiile magnetice N_{AA} și N_{BB} se exprimă în funcție de N_{AB}:

$$N_{AA} = \alpha N_{AB}; \quad N_{BB} = \beta N_{AB}.$$

La echilibru termic magnetizările subrețelelor sînt date de expresiile:

$$M_A = N_A g_A \mu_B J_A B_{JA}(x_A)$$
$$M_B = N_B g_B \mu_B J_B B_{JB}(x_B) \quad (8)$$

unde:

$$x_A = \frac{J_A g_A \mu_0 \mu_B}{k_B T} H_A; \quad x_B = \frac{J_B g_B \mu_0 \mu_B}{k_B T} H_B$$

și

$$B_{Ji}(x_i) = \frac{2J_i+1}{2J_i} \operatorname{cth} \frac{2J_i+1}{2J_i} - \frac{1}{2J_i} \operatorname{cth} \frac{1}{2J_i} x_i$$

Cunoscînd magnetizările la $T=0K$, $M_A(0)$ și $M_B(0)$ date de expresiile:

$$M_A(0) = g_A N_A J_A \mu_B \quad \text{și} \quad M_B(0) = g_B N_B J_B \mu_B$$

cît și coeficienții cîmpului molecular, se poate rezolva sistemul de ecuații transcendente (8) și se poate descrie variația magnetizării spontane cu temperatura a celor două subrețele M_A și M_B, cît și a magnetizării rezultante $M = M_A - M_B$ (fig. 12.17). Pe baza aceluiași model se poate determina temperatura Curie T_C. În funcție de magnetizările subrețelelor la $T=0K$ cît și de mărimea relativă a interacțiilor magnetice pot fi puse în evidență diferite moduri de variație a magnetizării spontane și deci pot apărea diferite curbe de magnetizare.

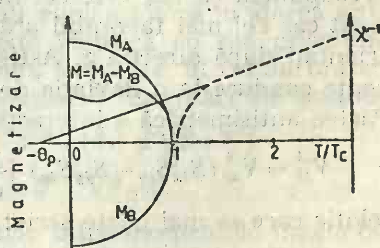


Fig. 12.17. Variația magnetizării spontane și a susceptibilității în cazul ferimagneților.

12.15. Materiale cu feromagnetism slab

Există unele materiale care, la temperaturi joase, prezintă un moment magnetic mic de ordinul $(10^{-2}-10^{-3})\mu_B$. Feromagnetism slab s-a găsit în substanțe ca Fe_2O_3, NiF_2, $MnCO_3$, $CoCO_3$, CrF_3. Dzialoshinski [14] justifică comportarea materialelor cu magnetizare slabă, admițînd că la unele materiale antiferomagnetice direcțiile spinilor celor două subrețele

pot să difere față de axa comună și, ca atare, să rezulte o magnetizare spontană mică perpendiculară pe această axă. Astfel, de exemplu, cînd spinii în α-Fe_2O_3 sînt perpendiculari pe axa trigonală, atît aranjamentul de spin antiferomagnetic cît și aranjamentul cu spini înclinați are aceeași simetrie. În ultima situație vom avea un moment magnetic rezultant, perpendicular pe axa trigonală, deci un vector moment magnetic care este invariant la transformările de simetrie ale grupurilor magnetice. Exprimînd energia liberă a sistemului în funcție de magnetizările subrețelelor, apar termeni care favorizează o ordonare magnetică în care spinii sînt înclinați. Feromagnetismul slab poate fi atribuit unui cuplaj de schimb antisimetric sau unei anizotropii locale.

O interacție biliniară spin-spin se poate scrie în general:

$$V_{ij}=\sum_{\alpha,\beta}\mathcal{J}_{\alpha,\beta}S_{i\alpha}S_{j\beta} \quad \text{unde } \alpha, \beta=x, y, z$$

Tensorul $\mathcal{J}_{\alpha\beta}$ poate fi descompus într-o parte simetrică $\mathcal{J}^S_{\alpha\beta}$ și una antisimetrică:

$$\mathcal{J}^S_{\alpha\beta}=\mathcal{J}^S_{\beta\alpha}; \quad \mathcal{J}^A_{\alpha\beta}=-\mathcal{J}^A_{\beta\alpha}$$

Interacțiile spin-spin vor putea fi descompuse la rîndul lor într-o parte simetrică V^S_{ij} și una antisimetrică V^A_{ij}, de unde : $V_{ij}=V^A_{ij}+V^S_{ij}$. Partea simetrică se poate exprima sub forma:

$$V^S_{ij}=\mathcal{J}_x S_{ix}S_{jx}+\mathcal{J}_y S_{iy}S_{jy}+\mathcal{J}_z S_{iz}S_{jz}$$

Presupunem că $\mathcal{J}_z$ este cel mai mare dintre coeficienții de interacție. În acest caz cel mai favorabil aranjament este cel antiferomagnetic cu spinii orientați după direcția z. Astfel, partea simetrică a cuplajului de spin nu poate conduce la o deviație de la coliniaritatea spinilor celor două rețele. Partea antisimetrică a interacției de schimb este dată de:

$$V^A_{ij}=V^A_{xy}(S_{ix}S_{iy}-S_{iy}S_{ix})+V^A_{yz}(S_{iy}S_{jz}-S_{iz}S_{iy})+V^A_{zx}(S_{iz}S_{jx}-S_{ix}S_{jz})$$

relație care se mai poate scrie:

$$V^A_{ij}=d_{ij}(S_i\times S_j) \tag{9}$$

unde d_{ij} este un vector constant, iar $d_{ij}=-d_{ji}$. Cuplajul de schimb acționează în sensul înclinării spinilor, deoarece minimul energiei de interacție corespunde spinilor aranjați perpendicular.

Să considerăm interacția între ionii i și j aflația în pozițiile r_i și r_j ale cristalului. Din considerente de simetrie, pentru determinarea direcției lui d_{ij}, rezultă următoarele reguli:

a) dacă există un centru de simetrie la jumătatea distanței $r_{ij}=r_i-r_j$, $d_{ij}=0$;

b) dacă există un plan de simetrie perpendicular la r_{ij}, d_{ij} este paralel la acest plan de simetrie;

c) dacă există un plan de simetrie care conține punctele i și j atunci d_{ij} este perpendicular la acest plan;

d) dacă există o axă de rotație de ordinul doi, perpendiculară la r_{ij} și care trece prin mijlocul lui r_{ij}, atunci d_{ij} este perpendicular la axa de ordinul doi;

e) dacă există o axă de ordinul n ($n \geqslant 2$) după direcția r_{ij} atunci d_{ij} este paralel la r_{ij}.

Să analizăm modul în care apare cuplajul antisimetric pe baza comportării magnetice a compușilor α-Fe_2O_3 și Cr_2O_3. Aceste substanțe cristalizează într-o rețea romboedrică. În fiecare celulă unitară se găsesc patru ioni Fe^{3+} sau Cr^{3+} așezați în lungul axei trigonale a romboedrului. Deoarece există axa de rotație de ordinul trei C_3, vectorul d pentru orice pereche în lungul axei trigonale trebuie să fie paralel la axa trigonală.

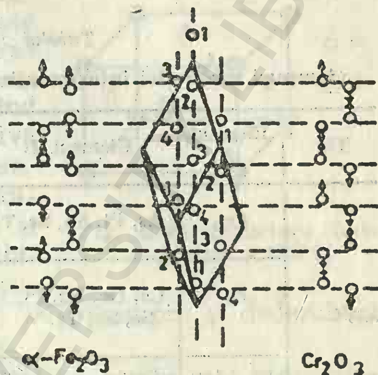


Fig. 12.18. Ioni în celula elementară.

Centrul de inversie aflat la jumătatea distanței între ionii 1 și 4 sau 2 și 3 face să nu apară un cuplaj antisimetric între ionii 1 și 4 sau 2 și 3. Interacțiile de schimb între spinii S_1 și S_2, S_1 și S_3 trebuie să fie egale, dar de sens opus cu cele între S_3 și S_4 și S_2 și S_4 din cauza unui plan de reflecție σ_v. Cuplajul antisimetric între spinii din celula unitară are forma:

$$V^A = d(S_1 \times S_2 - S_3 \times S_4) + (S_1 \times S_3 - S_2 \times S_4)$$

Experiențele de difracție de neutroni au evidențiat că în starea antiferomagnetică, celula unitară magnetică este identică cu cea cristalină. Spinii S_1, S_2, S_3 și S_4 diferă numai ca semn, suma lor în celula unitară fiind zero. În cele două structuri avem următoarele orientări ale spinilor:

$$\alpha\text{-}Fe_2O_3: S_1 = S_4 = S;\ S_2 = S_3 = S';\ V^A = (d + d')(S + S')$$

$$Cr_2O_3: S_1 = S_3 = S;\ S_2 = S_4 = S';\ V^A = 0.$$

Deci în α-Fe_2O_3 apare un cuplaj antisimetric între momentele magnetice ale subrețelelor, în timp ce acesta este nul în Cr_2O_3. Astfel, α-Fe_2O_3 este un feromagnet slab, în timp ce Cr_2O_3 are o comportare antiferomagnetică (fig. 12.18).

12.16. Proprietăți magnetice ale compușilor intermetalici

O serie de compuși binari intermetalici cu proprietăți magnetice sînt trecuți în tabelul 12.8. Menționăm de asemenea aliajele de *tip Heusler* [1] (Cu_2MnSn, Cu_2MnAl, Cu_2MnIn, Cu_2MnSb, Ag_5MnAl (silmanal), Au_2MnAl, Au_2MnIn, Ni_2MnIn, Ni_2MnGa, Co_2MnGa, Pd_2MnSb, $PdMnSb$) și o serie de aliaje ale pămînturilor rare.

Aliajul CrSb cristalizează în rețeaua hexagonală a NiAs. Structura sa antiferomagnetică a fost determinată prin difracție de neutroni la temperatura camerei. Aceasta constă din straturi feromagnetice paralele cu pla-

nul bazal de momente ale cromului (2,7 μ_B) dirijate în lungul axei c, alternînd în semn, ca în figura 12.19. Temperatura Curie este 700 K. Peste această temperatură $1/\chi$ față de T este liniară și furnizează pe $\theta = -625$ K și $2S = 3,89$ pentru fiecare atom de crom presupunînd $g = 2$. Magnetizarea sa remanentă la răcire de la T_c la temperatura camerei într-un cîmp magnetic este mare.

Compusul CoFe cristalizează într-o rețea cubică de tip CsCl. Este un compus feromagnetic cu T_c, temperatura critică a ordonării atomice, peste 1 000 K. Pentru CoFe atomic ordonat magnetizarea de saturație corespunde la un moment atomic mediu de $2,35\mu_B$ și magnetostricțiunea este $9,2 \cdot 10^{-5}$, reprezentînd creșteri de 4% și 40% respectiv din valorile pentru călire (parțial ordonat cubic centrat). Totuși măsurători mai recente dau $\lambda_{100} \simeq 14 \cdot 10^{-5}$ și $\lambda_{111} \simeq 3 \cdot 10^{-5}$ pentru coeficienții de magnetostricțiune ai CoFe ordonat și valori foarte asemănătoare pentru aliajul dezordonat. Ordonarea atomică reduce anizotropia magnetocristalină considerabil [15] care, probabil, explică permeabilitatea magnetică mare a aliajului CoFe ordonat, cunoscut comercial ca *permendur*.

Tabelul 12.8

Compuși magnetici intermetalici

Tip	Element A	Element B
AB	Cr	As, Pt, Sb, Se, Te
	Fe	Co, Ge, Pd, Pt, Rh, Se, Sn, Te, V
	Mn	Al, As, Au, Bi, Hg, Ni, Rh, Sb, Te, Zn, Ni, Se
AB_2	Fe	Be, Ge, Te, Sn
	Mn	Se, Au, Sn
	U	Fe, Ge, Mn
AB_3	Cr	Au, Pt
	Fe	Ni, Pd, Pt
	Mn	Ni, Pt, Zn

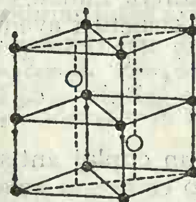


Fig. 12.19. Structura antiferomagnetică a CrSb.



Fig. 12.20. Structura ferimagnetică a Mn_2Sb la 295 K.

Compusul Mn_2Sb cristalizează în structura tetragonală a Cu_2Sb. Măsurători de difracție de neutroni la 295 K au stabilit configurația ferimagnetică din figura 12.20, în care momentele atomilor de mangan în pozițiile A și B sînt de mărime inegală și antiparalele unul față de altul în lungul axei c. Măsurători similare sub 77 K indică faptul că sub circa 240 K, axa magnetică se schimbă în planul bazal (configurația ferimagnetică rămînînd de altfel aceeași) și că momentul pozițiilor B este mai mare și crește mai rapid cu descreșterea temperaturii decît momentul po-

zițiilor A, extrapolarea la 0 K dă $\mu_{Mn(A)}=-2{,}13\ \mu_B$ și $\mu_{Mn(B)}=3{,}87\ \mu_B$. Experiențe de difracție cu neutroni polarizați dau valori comparabile pentru momente și indică faptul că distribuția spinilor neîmperecheați este asferică (și pentru pozițiile B, nu sînt centrați pe nucleul atomic). Aceste rezultate sînt în acord cu sugestii mai vechi, că sub punctul Curie de 550 K Mn_2Sb este ferimagnetic (mai degrabă decît feromagnetic). Această sugestie se bazează pe forma hiperbolică a $1/\chi$ față de T peste T_c^{254} și pe dependența de temperatură a momentului de saturație. Anizotropia magnetocristalină (A) este predominant uniaxială și pozitivă la temperatura camerei. La descreșterea temperaturii anizotropia descrește la zero, la circa 240K, cînd își schimbă semnul și crește valoarea negativă cînd se extrapolează la 0 K. Schimbarea semnului anizotropiei magnetocristaline care indică schimbarea axei magnetice s-a observat și prin măsurători de susceptibilitate. Susceptibilitatea inițială crește pînă la un maxim ascuțit la 240 K și este invers proporțională cu $|K|$ deasupra și dedesubtul acestei temperaturi, cum s-a prevăzut teoretic.

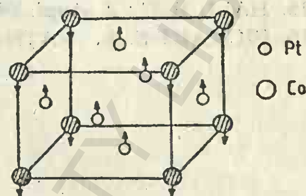


Fig. 12.21. Structura ferimagnetică a $CoPt_3$.

Măsurători asupra cîmpului coercitiv arată că acesta este proporțional cu A/M_S, ceea ce indică un singur domeniu.

Compusul $CrPt_3$ are o structură cubică cu fețe centrate (fig. 12.21), cu atomi de crom în vîrfurile cubului și cei de platin pe centrele fețelor. Prin difracție de neutroni s-a stabilit o structură ferimagnetică. Momentele cromului ($\mu_{Cr}=2{,}33\ \mu_B$) și ale platinei ($\mu_{Pt}=0{,}27\ \mu_B$) sînt antiparalele dar axa de magnetizare ușoară nu se cunoaște [16].

Compușii de tip Heusler (Cu_2MnSn, Cu_2MnAl, Ni_2MnIn, Ni_2MnGa, Co_2MnGa, Cu_2MnIn, Au_2MnIn, Au_2MnAl, Ag_5MnAl) sînt feromagnetici. Compusul Ag_5MnAl este numit comercial *silmanal*. El are o foarte mare putere coercitivă intrinsecă, care îl recomandă ca un material potrivit ca magnet permanent.

Bibliografie

1. HEUSLER F.; Z. *Angew. Chem.*, **17**, 260 (1904)
2. GUILLARD C.; *Thesis, University of Strasbourg* (1943)
3. SHUBNIKOV A. V., BELOV N. V.; *Colored Symetry*, Pergamon Press, Oxford (1964)
4. LANDAU L., LIFSCHITZ E. M.; *Statistical Physics*, Addison-Wesley (1958)
5. BERTANT E. F.; *Ann. Phys.*, **7**, 203 (1972)
6. BURZO E.; *Fizica fenomenelor magnetice*, Ed. Academiei R.S.R. (1981)
7. BOUTRON P.; *Ann. Phys.*, **3**, 359 (1968)

8. WOLD A., ARNOT R. J., GOODENOUGH J. B.; *J. Appl. Phys.*, 29, 387 (1958)
9. BLASSE G.; *J. Phys. Chem. Sol.*, 26, 1969 (1965)
10. WEISS P.; *J. Phys.*, 6, 667 (1907)
11. Van VLECK J. H.; *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press (1932)
12. NÉEL L.; *Ann. de Phys.*, (12), 3, 137 (1948)
13. BIZETTE H.; *Ann. de Phys.*, 1, 316 (1946)
14. DZIALOSHINSKI I.; *J. Phys. Chem. Sol.*, 4, 241 (1958)
15. HALL R. C.; *J. Appl. Phys. Suppl.*, 31, 107 (1960)
16. PICKART S. J., NATHAUS R.; *J. Appl. Phys.*, 34, 1203 (1963)

13 Cristale electrice

13.1. Generalități

Cristalele cu proprietăți electrice deosebite, piezoelectrice, piroelectrice, segnetoelectrice și electrooptice sînt de mare actualitate științifică și practică.

Cristalele piroelectrice (turmalina, zahărul) transformă căldura în electricitate.

Cristalele piezoelectrice se deformează sub influența cîmpului electric (SiO_2), iar sarcinile mecanice provoacă în ele polarizarea electrică. Cristalele piezoelectrice emit și recepționează sunete și ultrasunete, stabilizează după frecvență emisiile radiostațiilor, delimitează gamele de frecvență în telefonia frecvențelor înalte, servesc ca elemente active în aparatele de măsurare etc.

Cristalele electrice comandă fasciculul laser; îl deviază, îl modulează după intensitate, asigură obținerea unor impulsuri gigant, generează armonice.

Cristalele segnetoelectrice (sarea Seignette, titanatul de bariu, dihidrofosfatul de potasiu etc.) sînt polarizate spontan, se divid în domenii, au permitivitate dielectrică mare, putîndu-se fabrica din acestea condensatoare cu gabarite reduse, de mare capacitate. În regiunea tranziției de fază segnetoelectricii prezintă anomalii, practic pentru toate proprietățile fizice: termice, mecanice, electrice, optice.

Dielectricii funcționează ca traductoare piezoelectrice, electrooptice, piroelectrice. Se folosesc la fabricarea condensatoarelor, a pieselor electroizolante, a generatoarelor de cîmp electrostatic, microfoanelor (funcția de electret).

Un dielectric introdus între plăcile unui condensator îi mărește de ε' ori capacitatea (ε'=partea reală a permitivității). În funcție de valoarea tensiunii de comandă, permitivitatea unui feroelectric, adică capacitatea unui condensator neliniar va varia, modificînd curentul prin circuitul de sarcină. Pe acest principiu, modificînd schemele, se pot construi amplificatoare, stabilizatoare, modulatoare dielectrice. Un traductor piezoelectric direct transformă energia mecanică în electrică în microfoanele cu cristal, dozele-pickup, iar în traductoarele inverse se transformă energia electrică

în mecanică în traductoarele pentru sudură cu ultrasunete, în antenele emițătoare de ultrasunete etc.

Cristalele feroelectrice și *cristalele lichide* cu proprietăți electrooptice cu polarizare spontană pot fi folosite pentru modularea comandată electric a intensității unui fascicul luminos transmis sau reflectat de către dielectric, ceea ce permite construirea unor dispozitive de afișaj alfa-numerice sau analogice și memorii optodielectrice.

Variația cu temperatura a polarizației spontane a cristalelor feroelectrice, permite transformarea fluxului incident în energie electrică, ceea ce permite realizarea traductoarelor piroelectrice în infraroșu și a detectoarelor în unde milimetrice.

Electreții cu polarizație remanentă de lungă durată permit crearea unui cîmp electrostatic între dielectric și armătură care se ia în considerare la fabricarea electrometrelor, dozimetrelor, filtrelor pentru gaze.

Stările de polarizație cvazipermanentă create în anumite tipuri de dielectrici prin tratament termic în cîmp electric (termoelectret), prin iluminare în prezența unui cîmp electric (fotoelectret) sau prin iradierea cu radiații β (pseudoelectret) sînt denumite *polarizări de tip electret.*

Sînt numite *dielectrici* (izolatori) substanțele care nu permit trecerea curentului electric. Rezistivitatea dielectricilor este foarte mare (10^{10}—10^{15} Ω cm) și conductivitatea foarte mică (10^{-10}—10^{-15} Ω^{-1} cm^{-1}). La valori ale cîmpului electric de zeci și sute de kilovolți pe un centimetru lungime ei sînt străpunși.

Substanțele amorfe sînt izotrope, pe cînd cristalele dielectricilor sînt anizotrope, cel puțin pentru unele proprietăți fizice. Fenomenul de anizotropie derivă din structura periodică a cristalelor. Natura atomilor și structura cristalină a substanțelor determină proprietățile lor fizice.

13.2. Simetria cristalelor electrice

Ținînd seama de elementele de simetrie, cristalele se împart în cele șapte sisteme cristaline. Pentru descrierea multor proprietăți fizice ale cristalelor, o deosebită însemnătate o are *simetria unor direcții.* Direcțiile care au capete diferite se numesc *polare.* Intensitatea cîmpului electric E, momentul electric dipolar p, polarizarea electrică P se descriu prin vectori polari. Direcțiile polare dintr-un cristal se pot afla cunoscînd simetria acestuia și elementele de simetrie.



Fig. 13.1. Șir reticular polar (*a*) și nepolar (*b*).

Dacă în cristal a fost aleasă o direcție ale cărei capete nu se pot confunda (fig. 13.1, *a*) unul cu altul, direcția este polară, în caz contrar (fig. 13.1, *b*) este nepolară (○ și ● sînt atomi aranjați nesimetric în (*a*) și simetric în (*b*)). Dacă în cristal există direcții polare unice acestea se numesc *direcții polare privilegiate.* Astfel, în turmalină axa de ordinul trei este polară deoarece cu elementele de simetrie existente $3m$ (C_{3v}, axă de ordinul trei și trei plane care trec prin

axă) capetele opuse ale acestei axe nu se pot interschimba. Întrucît o altă direcţie asemănătoare nu există, ea este o axă privilegiată. Blenda aparţine grupului de simetrie $\bar{4}3m$ (T_d). Diagonalele din acest cristal cubic reprezintă direcţii polare (şi nu polare privilegiate). Calcitul care aparţine sistemului romboedric şi are grupul de simetrie $\bar{3}m$ (D_{3d}) posedă un centru de simetrie şi deci nu are direcţii polare.

Un cristal cu legături ionice sau parţial ionice poate avea polarizare spontană (moment electric diferit de zero în absenţa cîmpului electric aplicat din exterior) cauzată fie de o deplasare electronică a electronilor reţelei cristaline, fie de o deplasare ionică.

Ionii reţelei se pot polariza prin deplasare electronică datorită cîmpului electric cristalin care depinde de simetria cristalului. Un ion plasat într-un centru de simetrie nu poate avea moment electric datorit deplasărilor electronice, deoarece cîmpul electric acţionează asupra sa cu componente egale şi opuse. Un ion plasat pe o axă de simetrie sau într-un plan de simetrie poate avea un moment electric propriu numai pe această axă sau în acest plan.

Celula elementară a unui cristal poate avea moment electric propriu în absenţa cîmpului exterior şi datorită polarizării de deplasare ionică, dacă nu coincid centrele sarcinilor electrice pozitive şi negative ale celulei elementare.

Momentul electric al celulei elementare este suma vectorială a momentelor electrice ale ionilor celulei (polarizare de deplasare electronică) şi a momentului electric obţinut prin polarizarea de deplasare ionică. Un cristal prezintă polarizare spontană dacă are moment electric diferit de zero în absenţa cîmpului electric exterior.

Astfel, de pildă o reţea tetragonală cu anionii în vîrfurile celulei tetragonale şi cationul în centrul celulei poate avea polarizare spontană datorită anionilor care prezintă polarizare de deplasare electronică sub acţiunea cîmpului intern pe direcţia de ordinul 4 al reţelei şi polarizare de deplasare ionică a cationului care este puţin deplasat din centrul celulei tot pe direcţia axei de ordin 4. Axa C_4 este o axă de polarizare spontană.

Cele 32 de clase de simetrie în descrierea *Hermann-Mauguin* (HM) şi în cea corespunzătoare lui *Schönflies* (S) sînt date în tabelul 13.1. Reamintim că axele de rotaţie se notează cu *1, 2, 3, 4* şi *6*. O rotaţie urmată de inversie se notează cu $\bar{n}$. Astfel se obţin:

$$\bar{1}(i \equiv S_2),\ \bar{2}(\sigma_h \equiv S_1),\ \bar{3}(S_6^5),\ \bar{4}(S_4^3),\ \bar{6}(S_3^5)$$

Planele de reflexie sînt indicate cu m dar dacă planul este perpendicular pe axa principală (σ_h) simbolul este n/m.

După existenţa sau absenţa direcţiilor polare în cristale, cele 32 clase de simetrie se împart în trei categorii.

a) *Cristale polare*. Cristalele polare posedă direcţii polare privilegiate şi numai acele elemente de simetrie care sînt cuprinse în grupul vectorului polar. Acestui grup îi sînt subordonate zece subgrupuri: $1(C_1)$, $2(C_2)$, $3(C_2)$, $4(C_4)$, $6(C_6)$, $m(C_{1h})$, $mm_2(C_{2v})$, $3m(C_{3v})$, $4mm(C_{4v})$, $6mm(C_{6v})$. Reprezentantul cristalelor polare este *turmalina*. Deci, zece clase aparţin acestei categorii.

Tabelul 13.1

Clasele de simetrie

Sistem	H-M	S	Sistem	H-M	S
Triclinic	1	C_1	Monoclinic	2	C_2
	$\bar{1}$	$C_i(S_2)$		$2/m$	C_{2h}
Ortorombic	$2mm$	C_{2v}		m	C_{1h}
	222	D_2	Trigonal	3	C_3
	mmm	D_{2h}		$3m$	C_{3v}
Cubic	$\bar{4}3m$	T_d		32	D_3
	23	T		$\bar{3}m$	D_{3d}
	$m3$	T_h		$\bar{3}$	C_{3i}, S_6
	434	O	Hexagonal	6	C_6
	$m3m$	O_h		$6mm$	C_{6v}
Tetragonal	4	C_4		$\bar{6}$	C_{3h}
	$4mm$	C_{4v}		$6/m$	C_{6h}
	$4/m$	C_{4h}		622	D_6
	422	D_4		$\bar{6}m2$	D_{3h}
	$4/mmm$	D_{4h}		$6/mmm$	D_{6h}
	$\bar{4}2m$	D_{2d}			
	$\bar{4}$	S_4			

b) *Cristale nepolare.* Cristalele nepolare nu au direcții polare (simple sau privilegiate) și posedă centru de simetrie. Există 11 asemenea clase.

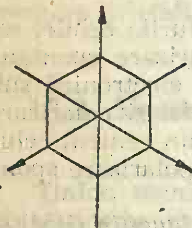


Fig. 13.2. Direcții polare în SiO_2.

c) *Cristale neutre.* Cele 11 clase care au rămas descriu simetria cristalelor polar neutre care au direcții polare (dar nu privilegiate), care formează un ansamblu de vectori polari a căror sumă este egală cu zero. Astfel, de exemplu în cuarț, există trei direcții polare egale care coincid cu axele de ordinul doi și formează un sistem cu vector rezultant nul (fig. 13.2). Vectorii polari din blendă formează, de asemenea, un ansamblu cu rezultantă nulă.

13.3. Polarizarea dielectricilor

Capacitatea dielectricilor de a se polariza constituie una din proprietățile fundamentale ale acestora. Prin *polarizare* se înțelege procesul legat de crearea în dielectric, sub influența cîmpului electric, de dipoli electrici.

Mărimea α se numește *polarizabilitate,* iar ε se numește *permitivitate* și ambele caracterizează capacitatea dielectricului de a se polariza. Inducția D, intensitatea cîmpului E și polarizarea P sînt vectori polari le-

gați prin relațiile: $D=E+4\pi P$; $P=\alpha E$, $D=\varepsilon E$. Legătura între acești vectori într-un cristal anizotrop se poate scrie:

$$P_1=\alpha_{11}E_1+\alpha_{12}E_2+\alpha_{13}E_3$$
$$P_2=\alpha_{21}E_1+\alpha_{22}E_2+\alpha_{23}E_3$$
$$P_3=\alpha_{31}E_1+\alpha_{32}E_2+\alpha_{33}E_3$$

și

$$D_1=\varepsilon_{11}E_1+\varepsilon_{12}E_2+\varepsilon_{13}E_3$$
$$D_2=\varepsilon_{21}E_1+\varepsilon_{22}E_2+\varepsilon_{23}E_3$$
$$D_3=\varepsilon_{31}E_1+\varepsilon_{32}E_2+\varepsilon_{33}E_3$$

Tensorul $[\alpha]$ descrie legătura între vectorii P și E, iar tensorul $[\varepsilon]$ descrie legătura între D și E. În cazul unor orientări particulare a cîmpurilor în cristal, ecuaţiile tensoriale de mai sus se simplifică. Dacă sistemul de axe carteziene coincide cu direcţiile principale în cristal, relațiile de mai sus se simplifică ($P_1=\alpha_1E_1$, $P_2=\alpha_2E_2$ și $P_3=\alpha_3E_3$, iar $D_1=\varepsilon_1E_1$, $D_2=\varepsilon_2E_2$ și $D_3=\varepsilon_3E_3$). Mărimile α_1, α_2 și α_3 și ε_1, ε_2 și ε_3 se numesc *polarizabilități principale* și *permitivități principale*.

Simetria cristalelor impune anumite condiții relațiilor dintre polarizabilități și permitivități. Pentru cristalele cubice $\varepsilon_1=\varepsilon_2=\varepsilon_3=\varepsilon$, adică un astfel de cristal este izotrop. Cristalele rombice, monoclinice și triclinice au permitivități diferite după toate axele principale. ($\varepsilon_1\neq\varepsilon_2\neq\varepsilon_3$).

Prezența polarizării electrice în cristal în absența cîmpului electric se numește *polarizare spontană*. Se cunosc două tipuri de dielectrici cu polarizare spontană: *piroelectrici* și *segnetoelectrici*.

13.4. Cristale piroelectrice

Cristalele din cele zece clase polare sînt piroelectrice, adică prin încălzire ele se electrizează, adică apar sarcini pozitive la un capăt și negative la celălalt. Cristalele piroelectrice se folosesc drept receptori sensibili ai radiațiilor infraroșii. Se elaborează dispozitive destinate transformării directe a energiei termice (de exemplu energia solară) în energie electrică.

În dielectricii piroelectrici dipolii electrici ai tuturor celulelor elementare sînt orientați într-un singur sens. Piroelectricii sînt dielectrici liniari (valabilă relația $P=\alpha E$), adică dependența de cîmpul exterior este liniară.

Dacă cristalul posedă polarizare spontană, direcția acesteia este definită și polară. Deci polarizarea spontană în cristal corespunde unei direcții de polarizare privilegiate. Aceste cristale aparţin după simetria lor celor zece clase polare prezentate mai sus.

Piroelectricii liniari cei mai tipici sînt: *turmalina* (dimetoxialumoborosilicat — $NaMg[Al_3B_3\cdot Si_6(OOH)_{30}]$), *zahărul* ($C_{12}H_{22}O_{11}$), *sulfatul de litiu* ($Li_2SO_4\cdot H_2O$), *tartratul acid de potasiu* ($K_2C_4H_4O_6\cdot 1/2\ H_2O$).

Cristalele de turmalină aparțin sistemului romboedric (clasa $3m$). Direcția de polarizare spontană coincide aici cu axa de ordinul trei.

Turmalina — $(Na, Ca)(Mg, Al)_6[B_3Al_3Si_6(O, OH)_{30}]$ este constituită din coloane formate din complecși inelari polari de șase tetraedri legate cîte două prin vîrfurile tetraedrilor. Structura constă dintr-un complex de simetrie ditrigonală cu șase tetraedri de SiO_4 și altul opus de simetrie trigonală cu șase tetraedri de AlO_4 și BO_4. Pe axele ternare ale inelelor sînt

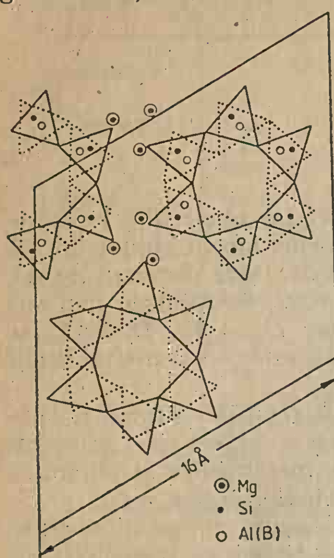
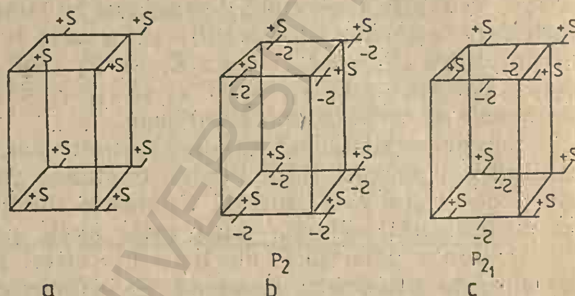


Fig. 13.3. Structura turmalinei.

Fig. 13.4. Tranziția de la rețea P, la rețea P_2 și P_{2_1}.



situați ioni de sodiu și de calciu. Coloanele inelare sînt legate prin ioni de Mg și Al (fig. 13.3.).

Cristalele sulfatului de litiu, zahărul și tratratul acid de potasiu aparțin sistemului monoclinic (clasa doi). Axa de ordinul doi determină în aceste cristale direcția de polarizare spontană. Aceasta este o axă polară privilegiată.

Structura $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ a fost determinată de Ziegler [1]. Aceasta aparține grupei spațiale $C_2^2 - P_{2_1}$ și constă dintr-o celulă unitară de tip P care conține axe elicoidale de ordinul doi sau dintr-o celulă unitară de tip C cu axe elicoidale de ordinul doi. Pentru înțelegerea simbolului P_{2_1} se prezintă în figura 13.4 tranziția unei rețele monoclinice P (a) în grupul spațial P_2 (b), prin adaosul unor axe de simetrie de ordinul doi și apoi în grupul spațial P_{2_1} (c), prin adiția unor axe de ordinul doi elicoidale. Simbolul S este plasat în mod arbitrar într-o poziție relativă a fiecărui punct al rețelei. Semnele + și — indică dacă S este deasupra sau dedesubtul unui plan xy.

13.5. Cristale segnetoelectrice

Așa cum am spus, segnetoelectricii sînt dielectrici polarizați spontan, divizați în domenii cu dependență neliniară a polarizării electrice create de cîmpul exterior. În segnetoelectrici există domenii în care orientarea

dipolilor este similară și diferită de la domeniu la domeniu. Polarizarea segnetoelectricilor de cîmpul exterior este definită de relația $P = \alpha(E)E$.

În antisegnetoelectrici domeniile sînt reduse la celula elementară, iar dipolii din două celule elementare învecinate sînt antiparaleli. Un număr de segnetoelectrici și antisegnetoelectrici tipic anorganici sînt trecuți în tabelul 13.2.

Tabelul 13.2

Segnetoelectrici și antisegnetoelectrici

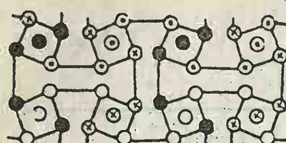
Compus	Formulă	Temperatura Curie [°C]	Obs.
Dihidrofosfat de potasiu	KH_2PO_4	−151	
Deuterofosfat de potasiu	KD_2PO_4	− 60	
Dihidroarsenat de potasiu	KH_2AsO_4	−176	
Dihidrofosfat de rubidiu	RbH_2PO_4	−127	
Dihidroarsenat de rubidiu	RbH_2AsO_4	−162	
Dihidroarsenat de cesiu	CsH_2AsO_4	−130	
Dihidrofosfat de amoniu	$NH_4H_2PO_4$	−125	antisegnetoelectric
Sarea Seignette	$NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	−18 și 24	
Sulfat de amoniu	$(NH_4)_2SO_4$	− 49	
Selenit acid de litiu	$LiH_3(SeO_3)_2$	− 79	
Azotit de sodiu	$NaNO_2$	165	

Dihidrofosfatul de potasiu aparține clasei $\bar{4}2m$ (D_{2d}) din sistemul tetragonal. Cristalul are o axă de rotație — oglindire (reflexie) de ordinul patru (axa c a paralelipipedului de bază și a celulei elementare), două plane de simetrie, care trec prin această axă și două axe de simetrie de ordinul doi (axele a și b ale paralelipipedului de bază), perpendiculare pe axa $\bar{4}$.

Starea segnetoelectrică apare sub —150°C. Peste această temperatură cristalul este paraelectric, adică centrul sarcinilor electrice pozitive coincide cu centrul sarcinilor electrice negative. Un cristal paraelectric conține atomi de fosfor care sînt înconjurați de patru oxigeni în vîrfurile unui tetraedru aproape regulat, puțin comprimat de-a lungul axei c ($\bar{4}$ S_4). Grupele PO_4 și atomii de potasiu sînt astfel dispuși încît atomii de potasiu și fosfor rămîn în urmă unul față de altul cu jumătate din perioada rețelei pe axa c (adică cu $c/2$, fig. 13.5). Fiecare grup PO_4 este legat prin legături de hidrogen care se deplasează față de acesta la o distanță $c/4$ de-a lungul axei c. Această legătură se formează între un oxigen superior dintr-un grup și alt oxigen inferior din grupul PO_4 învecinat. Electronul hidrogenului se leagă de unul din atomii de oxigen, iar protonul nu ocupă poziția de mijloc între oxigeni (azot sau fluor în cazul unor astfel de legături de hidrogen), ci este mai apropiat de unul dintre ei, ceea ce permite formarea unui dipol electric. Legăturile de hidrogen sînt aproape perpendiculare pe axa c. În apropierea fiecărui grup PO_4 sînt dispuși numai doi atomi de hidrogen din patru. În starea paraelectrică atomii de hidrogen nu sînt dispuși în ordine, ci statistic oscilează între două poziții de echilibru care

rămîn în urmă una față de alta cu 0,5 Å, ceea ce duce în fiecare moment la o structură analogă celei din figura 13.5, *a*, caz în care lipsește momentul dipolar din lungul axei *c*.

La tranziția de fază hidrogenul se ordonează puțin în legăturile de hidrogen de mai sus. Sub această temperatură ambii hidrogeni sînt ori în apropierea, ori îndepărtați de oxigenii superiori și inferiori. Celor două variante (una în *b*) le corespund două orientări ale polarizării spontane. În limitele unui domeniu, polarizarea spontană a tuturor celulelor elementare este orientată la fel, iar în domeniile vecine — contrar. Ordonarea legăturilor de hidrogen în direcții perpendiculare pe axa *c* determină apariția momentelor dipolare orientate după axa *c* condiționate de deplasarea fosforului din centrele tetraedrilor. La ordonarea hidrogenilor se deplasează și potasiul în sens contrar fosforului. Polarizarea spontană transformă axa 4 în axă polară privilegiată de ordinul doi și cristalul monodomenic (cu toate domeniile orientate într-un singur sens) capătă simetria *mm*2 (C_{2v}) din sistemul rombic.



Fosfor
○ C
⊗ C/4
⊙ C/2
● 3C/4

Oxigen și legături de hidrogen
○–C/8
⊗–3C/8
⊙–5C/8
●–7C/8

Fig. 13.5. Structura KH_2PO_4.

Principala utilizare a feroelectricilor cu legătură de hidrogen sînt dispozitivele electrooptice și traductoarele piroelectrice.

Cristalele feroelectrice sînt dielectrici cu polarizare spontană a cărei direcție sau sens poate fi schimbată prin acțiunea unui cîmp electric exterior. Orientarea momentelor electrice ale celulelor elementare vecine este paralelă într-un cristal feroelectric. În funcție de numărul de direcții posibile ale vectorului polarizație spontană există *feroelectrici uniaxă* și *feroelectrici multiaxă*, în care polarizația spontană poate avea o singură direcție și respectiv mai multe direcții. În absența cîmpului exterior cristalele feroelectrice nu au distribuție uniformă a polarizației spontane în tot volumul, ci formează domenii cu polarizare uniformă separate prin pereți.

Din a doua grupă fac parte segnetoelectrici și antisegnetoelectrici cu coordinare octaedrică a oxigenilor. În acest caz polarizarea spontană apare ca urmare a deplasării unor ioni pe o direcție și coincide cu deplasarea

Tabelul 13.3

Segnetoelectrici și antisegnetoelectrici de tip oxigen-octaedric

Compus	Formulă	*T* [°C] Curie	Obs.
Titanat de bariu	$BaTiO_3$	120, 0, −80	
Titanat de plumb	$PbTiO_3$	~500	
Niobat de potasiu	$KNbO_3$	410, 210, −40	
Niobat de litiu	$LiNbO_3$	450	
Trioxid de wolfram	WO_3	900, 740	anti
Niobat de cadmiu	$Cd_2Nb_2O_7$	−174	
Zirconat de plumb	$PbZrO_3$	230	anti

acestora. Principalii segnetoelectrici cu coordinaţie octaedrică a oxigenului sînt trecuţi în tabelul 13.3. Segnetoelectricii au structură de tip perowskit ($CaTiO_3$) din fig. 13.7, (ABO_3, A=Ba, Pb, K; B=Ti, Nb).

Compacitatea acestei structuri este definită de *factorul Goldsmidt:*

$$t=\frac{R_A+R_O}{\sqrt{2}(R_B+R_O)}$$

unde R reprezintă razele ionilor din indice. Atunci cînd $t=1$ ionii sînt în contact, dacă $t<1$, ionul A are spaţiu de deplasare în golul care este

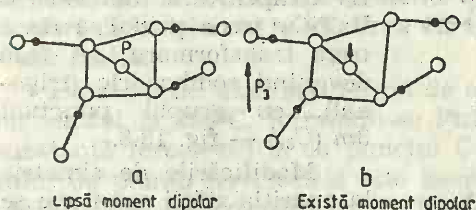


Fig. 13.6. Apariţia momentului dipolar în KH_2PO_4.

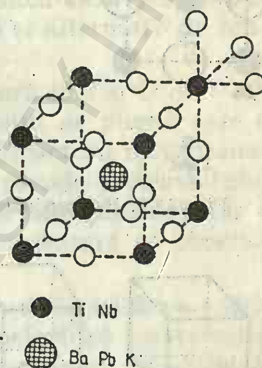


Fig. 13.7. Structura cubică de tip perowskit.

plasat şi structura respectivă nu este feroelectrică ($SrTiO_3$ cu $t=0,97$; $BaZrO_3$ cu $t=0,96$ etc.).

Pot fi feroelectrici compuşi de tip perowskit în care apar deformaţii mici de la reţeaua cubică. Cînd distorsiunile sînt identice pentru toate celulele elementare ($t>1$) periodicitatea reţelei rămîne aceeaşi, substanţele sînt feroelectrice (cristale tetragonale, clasa $4mm$ (C_{4v}), sub punctul Curie: $BaTiO_3$, $PbTiO_4$, $KNbO_3$).

Distorsiunile a două celule elementare adiacente pot avea loc pe direcţii diferite, periodicitatea reţelei deformate este un multiplu al periodicităţii reţelei cubice iniţiale. Aceste deformaţii apar dacă A are volum mic şi nu ocupă exact spaţiul liber. De obicei apare şi o uşoară deformare a octaedrilor şi o deplasare a ionului A în raport cu centrul de simetrie. Apar cristale cu polarizare spontană fără a fi feroelectrice ($PbZrO_3$ antiferoelectric) sau fără polarizarea spontană, dar cu puternică polarizare temporară ($CaTiO_3$, $CdTiO_3$, TiO_2 etc.).

La temperaturi înalte toţi aceşti segnetoelectrici sînt în starea paraelectrică avînd o celulă cubică ideală, grupul punctual al stării respective fiind $m3m$ (O_h). Ionul B ocupă un gol octaedric format din atomii de oxigen. Octaedrii se leagă prin vîrfuri. Ei formează o carcasă cu goluri mari ocupate de ionii A.

Titanatul de bariu peste 120°C devine cubic. La această temperatură (punct Curie) apare polarizarea spontană, cristalul devine tetragonal sub temperatura respectivă. În această stare titanatul de bariu face parte din grupa $4mm$ (C_{4v}). Rearanjarea structurii, la transformarea de fază, se observă în figura 13.7 şi constă într-o mică deplasare a ionilor titan (0,13 Å). Această deplasare redusă determină apariţia unui dipol electric (polarizare

spontană) pe direcția uneia din axele *4*. În cristal există trei astfel de axe, adică șase direcții posibile de deplasare. În limitele unui domeniu, în toate celulele deplasarea este aceeași ca direcție. În apropiere de 0°C se produce a doua transformare de fază, perowskitul devine rombic. Această ultimă structură poate fi interpretată ca datorită deplasării ionului titan în direcția unei fețe a cubului.

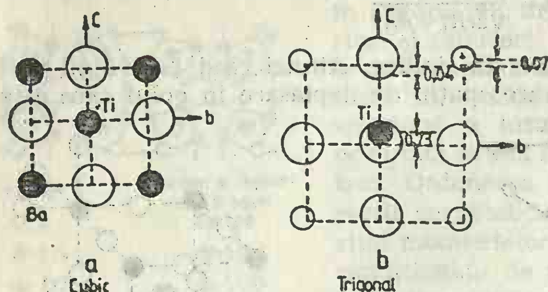


Fig. 13.8. Rearanjarea structurii $BaTiO_3$.

Grupul punctual al $BaTiO_3$ rombic este *mm2* (C_{2v}). La temperatura de —80°C $BaTiO_3$ trece prin cea de a treia transformare de fază devenind romboedric (trigonal), cu grupul punctual *3m* (C_{3v}) — fig. 13.8.

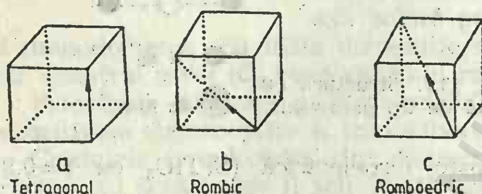


Fig. 13.9. Direcția polarizării spontane în $BaTiO_3$.

Modificările de simetrie la apariția stării spontane se află după principiul simetriei Curie care afirmă că elementele de simetrie a două figuri compuse vor fi numai acelea care sînt generale pentru fiecare figură în parte. Polarizarea spontană fiind un vector polar cu simetrie *∞mm*, în cazul $BaTiO_3$ cu simetria *m3m*, vectorul polar orientat după axa *4* a celulei cubice conduce la grupul *4mm*, orientat după axa *2* la grupul *mm2*, după axa *3* la grupul *3m* (fig. 13.9). Acestor transformări de simetrie le corespund modificările tetragonală, rombică și romboedrică. Direcțiile polarizării spontane sînt (100) pentru simetrie *4mm* (6) (axa *4*), (111) pentru simetria *3m* (8) (axa *3*) și (110) pentru simetria *mm2* (12) (*axa 2*). În paranteze obișnuite se observă cifrele care indică numărul direcțiilor echivalente din punct de vedere cristalografic.

Compușii feroelectrici și antiferoelectrici posedă un schelet de ioni de oxigen care formează un octaedru ale cărui centre sînt ocupate de ioni Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, Nb^{5+} etc. Ionii centrali se deplasează sub acțiunea agitației termice. Dacă această agitație face ca centrul de sarcină pozitivă să ocupe statistic o poziție diferită de centrul golului octaedric, se formează un dipol permanent a cărui sarcină pozitivă este situată în centrul statistic al sarcinii pozitive în mișcare și sarcina negativă este constituită de sarcina imagine a sarcinilor pozitive în raport cu centrul octaedrului. Substanța este feroelectrică dacă dipolii au același sens. Substanța este antiferoelectrică dacă dipolii sînt doi cîte doi de sens opus. Dacă centrele sarcinilor pozitive coincid cu centrul sarcinilor negative, adică cu centrul golului, substanța se numește *paraelectrică*. Starea paraelectrică se găsește peste punctul Curie, pe cînd cea fero și antiferoelectrică sub punctul Curie [2].

D e v o n s h i r e [3] a propus o teorie fenomenologică pentru explicarea feroelectricității $BaTiO_3$, presupunînd că acesta are o formă cubică tensionată cu o energie liberă care poate fi exprimată ca funcție de temperatură, tensiune și polarizare.

Constantele dielectrice mari și comportamentul feroelectric al compușilor de tip perowskit reprezintă cele mai importante proprietăți ale acestora [4]. Materialele ca titanatul de bariu pot fi folosite ca șunturi, condensatoare de grilă și de filtrare, care prezintă o impedanță scăzută față de un curent alternativ, peste o anumită frecvență. Monocristalele feroelectrice se folosesc ca elemente de memorie, în calculatoare ca amplificatori dielectrici, la producerea curentului continuu și alternativ de tensiune înaltă.

Dioxidul de titan sub formă de *anatas* reacționează la 350°C cu PbO, iar *rutilul* la 390°C, formîndu-se $PbTiO_3$. Metatitanatul de plumb este o substanță feroelectrică, cu punctul Curie la 500°C. Structura metatitanatului de plumb feroelectric este izomorfă cu forma pseudo-perowskitului pătratic în care cristalizează $BaTiO_3$ feroelectric. Variația parametrilor a și c ai rețelei cristaline a $PbTiO_3$ în funcție de temperatură se observă în figura 13.10.

Metazirconatul de plumb ($PbZrO_3$) are constanta dielectrică $\varepsilon = 1\,100$, la temperatura de 250°C. Este o substanță antiferoelectrică cu punctul Curie de 230°C. Starea paraelectrică a zirconatului de plumb este cubică, cea antiferoelectrică este ortorombică pseudopătratică.

Metaniobatul de plumb — $Pb(NbO_3)_2$ prezintă proprietăți dielectrice remarcabile. La temperatura Curie prezintă un maxim al permitivității de 22 700 pe direcțiile (010) și (100) (fig. 13.11).

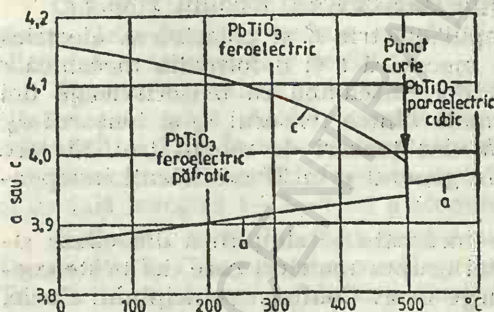


Fig. 13.10. Variația parametrilor a și c a $PbTiO_3$ cu temperatura.

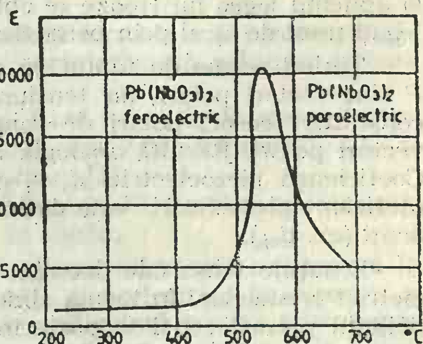


Fig. 13.11. Permitivitatea $Pb(NbO_3)_2$.

Pentru obținerea unor materiale cu utilizări practice se sintetizează soluții solide între titanatul de bariu și alte materiale feroelectrice sau neferoelectrice, în scopul obținerii unor proprietăți speciale ($(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $CaZrO_3$ etc.).

Există și alți compuși oxidici feroelectrici cu structuri de tip piroclor, ilmenit etc.

13.6. Cristale piezoelectrice

Pierre și Jacques Curie (1880) au arătat că prin comprimarea lamelelor tăiate din unele cristale, apare o sarcină electrică pe suprafața acestora. Fenomenul se numește *efect piezoelectric* (*piezo*=a apăsa). Deformarea mecanică sub acțiunea unui cîmp electric exterior se numește *efect piezoelectric indirect*.

Cristalele piezoelectrice se folosesc pentru stabilizarea frecvenței stațiilor de radio, pentru crearea de canale în telefonia de înaltă frecvență, pentru emiterea și recepționarea sunetului și ultrasunetului etc.

În cazul efectului piezoelectric direct, tensiunile mecanice, t, provoacă o polarizare electrică P direct proporțională cu acestea:

$$P=dt$$

unde coeficientul de proporționalitate d se numește *modul piezoelectric*. Polarizarea poate fi provocată de deformarea mecanică r a cristalului, de unde:

$$P=er$$

unde e este alt coeficient piezoelectric. Folosind legea lui Hooke $r=t/c$, unde c este modulul lui Young, se poate obține $d=e/c$. Dacă exprimăm polarizarea prin intensitatea cîmpului electric E, ecuațiile efectului direct devin:

$$E=-gt$$

$$E=-hr$$

și aplicînd legea lui Hooke se obține $h=cg$. Toți coeficienții, d, g, e, h sînt legați unul de altul prin permitivitățile dielectrice și modulii Young c.

Ținînd seama de faptul că cîmpul electric E și polarizarea electrică P sînt vectori polari, iar tensiunea mecanică t și deformația mecanică r constituie tensori polari de rangul doi, înseamnă că tensorii leagă doi vectori polari. Rezultă analogia formală dintre tensorul r_{ij} și tensorul e_{ij}. Coeficienții piezoelectrici d, e, g, h sînt tensori de rangul trei. Fiecare coeficient piezoelectric este definit în general prin 27 coeficienți independenți (ex. d_{nji}).

Ecuațiile tensoriale deosebit de încărcate se simplifică din cauza simetriei cristalelor. Influența simetriei asupra matricei care definește coeficienții piezoelectrici se poate înțelege ușor. Conform principiului Curie, compunerea elementelor de simetrie ale cristalului care are un centru de simetrie, cu acțiunea mecanică, care are un centru de simetrie (extensia, comprimarea și deplasarea sînt acțiuni centrosimetrice) conduce la un grup de simetrie cu centru de simetrie. Existența centrului de simetrie în cristalul deformat arată că în acesta nu există direcții polare nici polarizare electrică.

În cristalele polare neutre există direcții polare compensate. Piezoefectul se produce cînd în urma deformării va apare o direcție polară privilegiată. Astfel, în cristalele aparținînd grupului $42m$ (de exemplu în KH_2PO_4) deformația r_{12} modifică simetria acestui cristal, noul grup de

simetrie devenind grupul piroelectric polar $mm2$ (C_{2v}) cu axa 2 drept axă polară privilegiată, de-a lungul căreia este orientată polarizarea piezoelectrică. În cristalele polare polarizarea piezoelectrică constituie un rezultat al variației polarizării spontane existente. Putem conchide că toate cristalele polare (piroelectrice) aparținînd la 20 clase, sînt piezoelectrice.

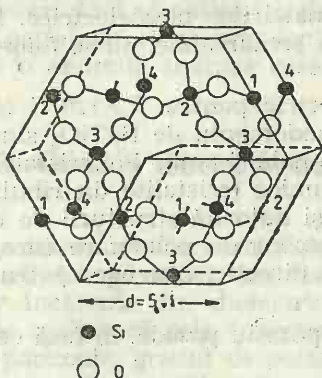


Fig. 13.12. Structura α-cuarțului.

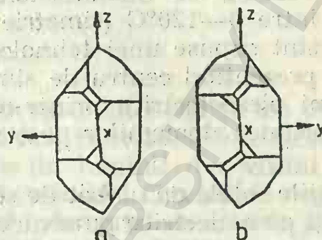


Fig. 13.13. Cuarț levogir și dextrogir.

Dintre toate cristalele piezoelectricilor liniari, cel mai bine studiat este *cuarțul*. Modificația de temperaturi joase (sub 573°C, β-cuarțul) aparține sistemului romboedric (grup punctual $32D_3$). La 573°C cuarțul β trece în α-cuarț hexagonal (grup punctual 622 D_6) stabil pînă la 870°C. Între 870°C și 1 470°C este stabil *tridimitul* și între 1 470°C și 1 700°C *cristobalitul* cubic.

Cuarțul, tridimitul și cristobalitul prezintă formele α și β corespunzătoare. Cele două forme ale cuarțului se caracterizează printr-o așezare elicoidală a tetraedrelor de SiO_4.

Structura prezintă goluri relativ mari, fiind poroasă, de aceea și densitatea este mică. Astfel cuarțul are densitatea 2,65, tridimitul 2,27 și cristobalitul 2,35. În schimb duritatea este mare [5].

Structura α cuarțului se observă în figura 13.12. Se observă așezarea elicoidală levogiră 1—2—3—4 a atomilor de siliciu.

Poliedrul cuarțului β în două modificații enantiomorfe se observă în figura 13.13. Cuarțul nu posedă proprietăți piezoelectrice în direcția z. Tăieturile după axa x (tăietura Curie) perpendiculară pe axa cristalografică a (piezoefect longitudinal) și tăietura după axa y (piezoefect transversal) sînt ambele piezoelectrice. Toți segnetoelectricii, cel puțin în stările segnetoelectrice polare, prezintă proprietăți piezoelectrice.

Deși foarte multe cristale prezintă piezoelectricitate, utilizări practice pentru dispozitivele cu undă elastică de volum au puține, dintre care se detașează din neferoelectrici cuarțul, iar dintre cristalele feroelectrice titanatul de bariu, titanatul-zirconatul de plumb și niobatul de sodiu și potasiu.

Principala utilizare a cuarțului în dispozitivele cu undă elastică de volum o reprezintă rezonatoarele.

Cristalele feroelectrice se clasifică, din punct de vedere piezoelectric, în *cristale fără centru de simetrie* și în *cristale cu centru de simetrie* peste temperatura Curie, dar care prin tranziție în faza feroelectrică pierd centrul de simetrie la nivelul celulei elementare.

Cristalele din prima categorie (sarea Seignette, fosfatul diacid de potasiu) sînt piezoelectrice la orice temperatură deși la punctul de tranziție se schimbă simetria cristalină și forma matricilor piezoelectrice. Deși sarea Seignette are proprietăți piezoelectrice remarcabile, nu se folosește din cauza higroscopicității sale.

Titanatul de bariu nu este piezoelectric pentru $T > 120°C$ (aparține simetriei cubice), dar monocristalele monodomeniu de $BaTiO_3$ sînt piezoelectrice între 0—120°C (simetrie tetragonală $4\,mm$). Policristalele feroelectrice sînt supuse unei tehnologii ceramice (cristalite distribuite aleator, deci prezentînd centru de simetrie) și datorită structurii de domenii pot deveni piezoelectrice printr-un tratament de polarizare care, orientînd majoritatea domeniilor pe o singură direcție, distruge centrul de simetrie.

Soluțiile solide de niobat de sodiu și potasiu posedă, în fază ceramică, proprietăți piezoelectrice puternice.

Ceramicile piezoelectrice se utilizează la o serie de dispozitive piezoelectrice: rezonatoare, filtre ceramice, transformatoare ceramice, traductoare mecanice electrice (microfoane, geofoane, doze pick-up, generatoare de înaltă tensiune, traductoare de deplasare, viteză sau accelerație) precum și traductoare electric-mecanic (traductoare pentru curățirea ultrasonoră, generatoare ultrasonice în locația submarină) etc.

Se cunosc cristale piezoelectrice pentru dispozitive cu undă elastică de suprafață ($LiNbO_3$, $LiTaO_3$, $Bi_{12}GeO_{20}$, GaAs, ZnO/safir, AlN/safir, BeO).

13.7. Cristale electrostrictive

Deformarea unui dielectric sub acțiunea unui cîmp electric aplicat, care se produce datorită faptului că permitivitatea dielectricului depinde de starea lui locală de deformație, se numește *deformare electrostrictivă*.

Deformația dielectricului proporțională cu pătratul cîmpului aplicat E este numită *electrostricțiune* (lat. *strictum*=a contracta):

$$r = RE^2$$

Avînd în vedere că din punct de vedere mecanic pot fi folosite tensiunile t, iar din cel electric polarizarea P, se pot scrie încă trei ecuații ale electrostricțiunii:

$$r = QP^2,\ t = GP^2,\ t = HE^2$$

Mărimile R, Q, G și H se numesc coeficienți de electrostricțiune și constituie tensori de rangul patru. Electrostricțiunea este un efect pătratic, adică semnul ei (faptul dacă se contractă sau se dilată cristalul sub acțiunea cîmpului) nu depinde de sensul cîmpului, în timp ce la piezoefect schimbarea sensului cîmpului modifică semnul deformației.

Electrostricţiunea se datorește deplasării sarcinilor sub acţiunea cîmpului și are loc pentru toţi dielectricii, independent de simetria lor. Deformaţia electrostrictivă este mai redusă decît cea piezoelectrică. Dacă în unele cristale cîmpul aplicat pe unele direcţii nu produce deformaţie piezoelectrică, în acest caz se va produce numai deformaţia electrostrictivă. În cristalele centrosimetrice electrostricţiunea apare sub formă pură.

În cuarţ dacă se aplică un cîmp pe direcţia axei z nu apare piezoefect, dar un astfel de cîmp provoacă deformarea electrostrictivă. Multe roci prezintă o anumită textură care prezintă proprietăţi piezoelectrice.

13.8. Cristale electro-optice

Polarizarea electrică condiţionează proprietăţile optice ale cristalelor. Cîmpul electric al undei luminoase modifică libertatea de mișcare a particulelor încărcate din dielectric. Interacţia luminii din vizibil cu substanţa se realizează prin intermediul electronilor. Gradul de deplasare al acestor particule, gradul de polarizare al substanţei descris de polarizabilitatea α sau de permitivitatea ε este corelat cu indicile de refracţie prin relaţia:

$$n^2 = \varepsilon$$

Prin proprietăţi electro-optice ale cristalelor se înţelege capacitatea acestora de a-și modifica indicele de refracţie sub acţiunea unui cîmp electric. Cuarţul și turmalina au fost primele cristale la care s-a descoperit efectul electrooptic. Cristalele centrosimetrice nu prezintă efect electrooptic liniar, iar cel pătratic există în formă pură. Efect electrooptic pătratic posedă segnetoelectricii cu structură de tip perowskit, în starea paraelectrică.

Proprietăţile electrooptice ale K_2TiO_3, $K(Ta_{0,65}Nb_{0,35})O_3$, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ de tip perowskit în fază paraelectrică au fost măsurate de G e u s i c [6]. Studiile au arătat că $K(Ta_{0,65}Nb_{0,35})O_3$ are un efect electrooptic mare, la temperatura camerei, pierderi electrice mici și o polarizare de saturaţie mare. J. K e r r (1875) a descoperit faptul că corpurile transparente amorfe și chiar lichidele devin birefringente atunci cînd sînt supuse acţiunii unui cîmp electrostatic, fenomen pe baza căruia se pot construi obturatoare electrooptice (celula Kerr). Obturatoarele electrooptice se utilizează la obţinerea fasciculelor laser.

Din cristalele electrooptice se fabrică obturatori și modulatori optici pentru transmiterea informaţiei cu ajutorul fasciculului laser și la generarea impulsurilor gigantice. Modulatorii de lumină se utilizează în comunicaţiile luminoase, la fotoelemente, în dispozitivele de înregistrare sonoră a filmului sonor, la televiziunea în culori, polarometre automate, dispozitive de fotografiere și filmare rapidă.

Bibliografie

1. ZIEGLER.; Z. *Krist.*, 89, 456 (1934)
2. MASON W. P., MATTHIAS B. T.; *Phys. Rev.*, 74, 1622 (1948)
3. DEVONSHIRE A. F.; *Phyl. Mag. Suppl.*, 3, 85 (1954)
4. GALASSO F. S.; *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-type Compounds*, Pergamon Press, Oxford (1969)
5. CODARCEA AL.; *Mineralogie, vol. I. Cristalografie*, Ed. didactică și pedagogică (1965)
6. GEUSIC J. E., KURTZ S. K., Van UITERT L. G., WEMPLE S. H.; *Appl. Phys. Letters*, 4, 14 (1964)
7. JELUDEV I. S.; *Cristale electrice*, Ed. Tehnică, Tr. l. rusă (1973)

14 Clivajul cristalelor

14.1. Considerații generale

Proprietățile materiei în stare solidă prezintă o corelație directă cu modul de organizare al acesteia, adică cu tipul de structură, cu forțele care se exercită între particulele constituente, care în cele din urmă determină soliditatea rețelei cristaline.

Punctele de fierbere, punctele de topire, duritatea, compresibilitatea, clivajul și alte proprietăți ale cristalelor pot fi puse în corelație, cel puțin calitativă, cu structura lor [1].

Clivajul cristalelor reprezintă o ilustrare directă a acestei corelații. Substanțe cum este grafitul, în care se află plane cu legături succesive covalente și van der Waals, clivează paralel cu aceste plane, cînd se rup legăturile ultime. Gipsul, în care se găsesc structuri stratificate legate prin plane în care acționează numai legăturile de hidrogen, manifestă un clivaj, cînd se rup aceste legături mai slabe.

În aceste tipuri de cristale heterodesmice (cu legături de tipuri diferite) clivajul pare ușor de explicat, cunoscîndu-se structura compusului.

În cazul cristalelor homodesmice (cu legături de același tip) problema pare puțin mai subtilă. Pentru a defini în acest caz planele cu cel mai bun clivaj, trebuie să se cunoască planele cu densitate maximă a particulelor materiale sau planele legate între ele prin cel mai mic număr de legături. Planele paralele cu cele de mai sus sînt plane de clivaj.

Pentru a concretiza, să luăm în considerare cazul clorurii de sodiu. Se știe că rețeaua clorurii de sodiu constă din ioni de sodiu înconjurați de șase ioni de clor așezați octaedric și invers. Aceasta este o rețea tipic ionică (homodesmică). Dacă se admite că fiecare ion de sodiu este legat prin șase legături de cei șase ioni de clor și că se consideră un plan reticular (100), se observă din figura 14.1 că fiecare ion din acest plan posedă patru legături în acest plan și se leagă de planele paralele (100) numai prin cîte o legătură. Aceste două legături prin care se leagă planele paralele cu (100) traversează planele de clivaj paralele cu (100). Întrucît suprafeței cu mărimea a^2 îi corespund doi ioni de sodiu și doi ioni de clor (pentru ionii clor: unul în centrul feței care aparține numai suprafeței și patru în vîrfurile pătratului a^2, ce aparțin la patru pătrate), planele reticulare paralele cu (100) cu suprafața a^2 sînt legate prin patru legături AX.

Încazul planelor (110) numai două legături AX ale fiecărui ion sînt în acest plan, iar două legături se găsesc în planele reticulare vecine. Considerînd numărul de ioni pe suprafață și numărul de legături între planele reticulare, se obțin datele din tabelul 14.1. Întrucît planul (100) posedă numărul cel mai mic de legături pe unitatea de suprafață, este ușor de înțeles că în NaCl acest plan este cel mai bun plan de clivaj, ceea ce se notează (100)>(110).

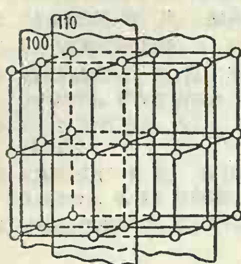


Fig. 14.1. Plane în rețeaua NaCl.

În cazul diamantului relația este (111)>(110)>>(100). Pentru anhidrit se obține relația (001)>>(010) ≫(100). În cazul gipsului există un clivaj perfect după planul (010), unul mediu după planul (111) și un clivaj imperfect după planul (100).

În cele ce urmează se prezintă o serie de substanțe cu clivaj remarcabil care scot în evidență corelația structură-clivaj.

Tabelul 14.1.

Legături între planele din rețeaua NaCl (a=5,63 Å)

Plan	Legături A—X pe suprafața care acționează între plane reticulare vecine	Legături A—X pe unitatea de suprafață care acționează între plane reticulare vecine
(100)	4 pentru a^2	0,126
(110)	8 pentru $\sqrt{2}\ a^2$	0,180

14.2. Elemente cu structură stratificată

Se vor prezenta formele alotrope ale elementelor carbon și fosfor care prezintă un clivaj deosebit.

14.2.1. Grafitul

Rețeaua grafitului a fost studiată de P. Debye și P. Scherrer (1918). În acest caz este vorba de o rețea stratificată, atomică (fig. 14.2). Atomii de carbon formează straturi paralele la distanța de 3,4 Å. La această distanță se exercită forțe van der Waals. Un atom de carbon din strat este învecinat cu trei atomi de carbon la distanța de 1,42 Å. Cei patru atomi se găsesc într-un plan. Unghiul dintre un atom de carbon și ceilalți care îl coordinează este de 120°. Este vorba de o hibridizare trigonală sp^3 a carbonului. Fiecare atom de carbon este legat de doi atomi vecini prin-

tr-o legătură σ şi de al treilea printr-o legătură σ şi una π. Electronii π ai dublei legături aparţin în mod uniform tuturor atomilor. Planele diferitelor straturi sînt astfel aranjate încît fiecare atom de carbon se găseşte situat deasupra şi dedesubtul centrului a două hexagoane, unul din stratul superior, altul din cel inferior. Succesiunea straturilor în grafitul hexagonal este *ABAB*... Electronii π nu mai aparţin anumitor atomi, ci devin comuni atomilor dintr-un plan formînd un „gaz de electroni“ ca într-o reţea metalică. Diferenţa constă în faptul că o reţea metalică este tridimensională, pe cînd a grafitului este bidimensională. Această structură explică conductibilitatea electrică mare şi opacitatea grafitului. Grafitul prezintă rezonanţă electronică de spin datorită purtătorilor de sarcini mobile, electroni şi goluri. Datorită anizotropiei, grafitul are o susceptibilitate diamagnetică determinată de direcţia în cristal. Şi alte proprietăţi ale grafitului depind de direcţie.

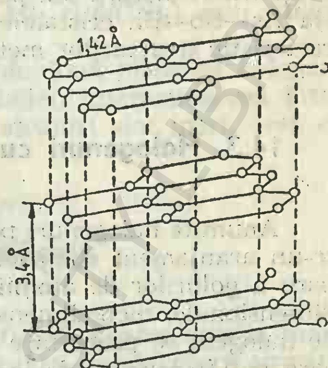


Fig. 14.2. Reţeaua grafitului.

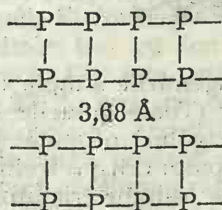
Din cele de mai sus se observă faptul că grafitul este o substanţă heterodesmică.

Legăturile van der Waals se pot rupe uşor, ceea ce explică faptul că el clivează uşor. Pe această proprietate se bazează utilizarea grafitului ca lubrifiant. Grafitul lasă urme pe hîrtie. Se utilizează din secolul al XVI-lea la fabricarea creioanelor.

Azotura de bor cristalizează tot în reţeaua grafitului. Structura sa corespunde unei hibridizări sp^3 a borului. Distribuţia densităţii electronice în cristalele azoturii de bor este aceeaşi ca şi în grafit (fig. 10.18), dar distanţa dintre păturile adiacente este mai scurtă în azotura de bor (3,34 Å) decît în grafit, ceea ce explică dispariţia proprietăţilor metalice în azotura de bor. În contrast cu grafitul, BN este albă (grafitul alb) [2].

14.2.2. Fosforul negru

Fosforul negru prezintă o structură asemănătoare grafitului. Structura determinată cu raze X indică o reprezentare în straturi. În interiorul straturilor, legăturile sînt covalente, iar între straturi există legături prin forţe van der Waals:

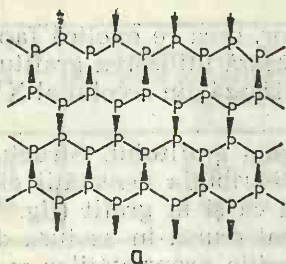


Un alt mod de reprezentare a structurii fosforului negru se observă în fig. 14.3 (*a* şi *b*). Fosforul negru este un semiconductor.

Modificațiile metalice ale arsenului, antimoniului și bismutului (arsenul cenușiu, antimoniul cenușiu și bismutul) au aspect metalic, sînt fragile și conduc electricitatea. Ele sînt izomorfe și au o structură stratificată (fig. 14.4). Fiecare atom este legat piramidal cu trei atomi vecini în pătură și au trei vecini mai apropiați în pătura vecină. Diferența în distanța internucleară din pături și dintre păturile adiacente descrește în seria As—Sb—Bi, cristalele tinzînd la egalizarea distanțelor, fenomen caracteristic structurilor metalice.

14.3. Halogenuri cu structură stratificată

Anumite halogenuri pot fi privite ca avînd o structură constituită dintr-un aranjament compact al atomilor de halogen. După modul de ocupare a golurilor de atomii metalici, rezultă structuri tridimensionale, bidimensionale, monodimensionale sau finite. Împachetarea a două straturi de halogeni se poate face de așa natură încît să rezulte goluri octaedrice care pot fi ocupate de atomii metalici. Cele două straturi cu atomi metalici între ele se leagă de alte straturi duble asemănătoare în exterior



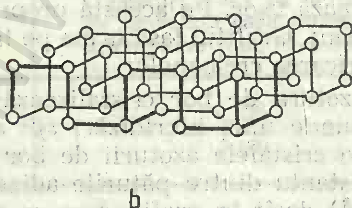


Fig. 14.3. Rețeaua fosforului negru.

prin forțe van der Waals. Cînd succesiunea straturilor este *ABCABC* ... se realizează o structură cubică, cînd succesiunea este *ABAB* ... aranja-

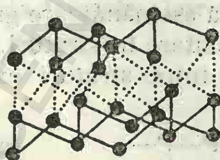


Fig. 14.4. Rețeaua As, Sb cenușiu și Bi.

mentul este hexagonal. Halogenurile simple cu structuri tipic stratificate fac parte din sistemul cubic (Toate golurile ocupate: LiCl; jumătate goluri ocupte: $CdCl_2$; o treime goluri ocupate: $CrCl_3$) sau din sistemul hexagonal (jumătate goluri ocupate: CdI_2; o treime goluri ocupate: BiF_3).

În structura diclorurii de cadmiu cristalizează: MCl_2 (M=Cd, Fe, Co, Ni, Mg, Zn, Mn) și NiI_2. În rețeaua diiodurii de cadmiu cristalizează MI_2 (M=Cd, Cu, Mg, Zn, Pb, Mn, Fe, Co, Yb), MBr_2 (M=Mg, Fe, Co, Cd, Ni), MCl_2 (M=V, Ti) și TiI_2. În același sistem cristalizează o serie de hidroxizi

de tipul $A(OH)_3$ și de disulfuri. În rețeaua triiodurii de bismut cristalizează iodurile SbI_3, AsI_3, clorurile $FeCl_3$, $SeCl_3$, $TiCl_3$, VCl_3 și bromurile $CrBr_3$, $FeBr_3$ și $TiBr_3$. Rețeaua CdI_2 se observă în fig. 4.34.

Rețele stratificate pot fi formate de o diversitate de compoziții: AB_4 (SnF_4, $Na_2[AlF_5]$), AB_3 ($FeCl_3$, $AlCl_3$, $Al(OH)_3$), AB_2 (CdI_2, $MnCl_2$, $Cd(OH)_2$) care conțin octaedri AB_6 sau compoziții ca A_2B_5 (P_2O_5, $Na_2Si_2O_5$) care conțin tetraedri AB_4 și în sfîrșit compoziția AB_2 ($Pd(CN)_2$) care conțin plane AB_4.

Este evident faptul că straturile (formate de două plane de halogeni între care există al treilea plan de atomi metalici) interacționează între ele prin atomii de halogen. Distanțele dintre straturi sînt mari, ceea ce reflectă forțe van der Waals slabe.

14.4. Oxizi și hidroxizi cu structură stratificată

Se cunosc puțini oxizi cu structură stratificată. Dintre aceștia menționăm PbO, SnO, MoO_3. În schimb mulți hidroxizi au structură stratificată.

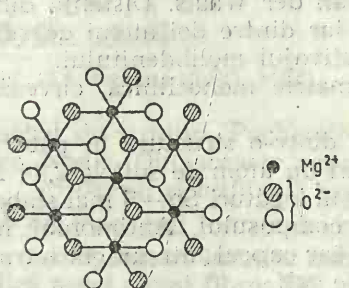


Fig. 14.5. Rețeaua $Mg(OH)_2$.

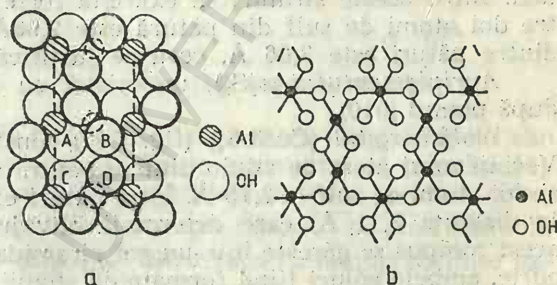


Fig. 14.6. Rețeaua $Al(OH)_3$.

Dintre hidroxizii cu structură stratificată menționăm tipurile $M(OH)_2$ (M=Mg, Ca, Cd, Mn, Fe, Co, Ni). Tipică este rețeaua *brucitului* — $Mg(OH)_2$ (fig. 14.5). Fiecare strat este alcătuit din două rețele plane de ioni hidroxid în golurile cărora se găsesc ioni magneziu. Aceste goluri sînt octaedrice. Ionul de magneziu este legat de trei ioni OH^- dintr-un plan și de trei ioni OH^- din celălalt plan. Ionii OH^- sînt și ei hexagonali. Ei formează trei legături cu ionii Mg^{2+} și altele trei cu ionii OH^- dintr-un strat adiacent. Distanța minimă între ionii OH^- este 3,22 Å, ceea ce dovedește lipsa legăturilor de hidrogen. Atracțiile electrostatice dintre ionii de semn contrar și forțele van der Waals asigură coeziunea rețelei.

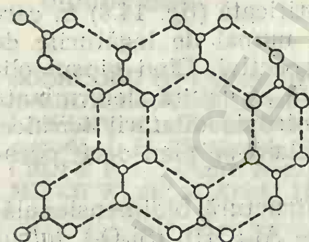


Fig. 14.7. Rețeaua $B(OH)_3$.

Dintre hidroxizii de tip $M(OH)_3$ (M=Al, B), *hidrargillitul* are o structură stratificată tipică cu grupe OH unite prin legături de hidrogen O—H—O (fig. 14.6). Fiecare strat constă din două planuri de grupe OH,

iar atomii de Al se găsesc în 2/3 din golurile octaedrice (fig. 14.6, *b*). Straturile sînt așezate unul deasupra celuilalt astfel încît centrele atomilor de oxigen din planul inferior al unui strat se află exact deasupra centrelor atomilor de oxigen din planul superior al stratului imediat dedesubt (fig. 14.6, *a*). Legăturile de hidrogen unesc atomii de oxigen dintr-un strat și dintre straturi. O structură stratificată care determină un frumos clivaj este formată de acidul boric — $B(OH)_3$. În acidul boric fiecare atom de oxigen este capabil să se lege în rețeaua cristalină prin două legături de hidrogen (fig. 14.7), ceea ce asigură un aranjament plan bidimensional. Acesta determină clivajul bazal al acidului boric.

14.5. Sulfuri cu structură stratificată

Dintre sulfurile cu structură stratificată citām: SnS, TiS, ZrS, MoS_2, ZrS_2, SnS_2, TiS_2, PtS_2, As_2S_3, $CuSbS_2$. Clivaj cu totul neremarcabil prezintă *molibdenitul*. Structura sa constă (fig. 7.8) din prisme trigonale formate din grupa S_2 ca laturi, în centrul cărora se găsesc atomi de molibden. Între aceste straturi se exercită forțe van der Waals. Distanța dintre doi atomi de sulf din pătură este 2,98Å, iar dintre doi atomi de sulf dintre pături este 3,66 Å, ceea ce justifică clivajul molibdenitului.

Auripigmentul (As_2S_3), un cristal cu simetrie monoclinică, clivează după planul (010).

Wolfsbergitul ($CuSbS_2$) (fig. 7.21) constă dintr-o structură în pături. Vecinii unui atom de stibiu dintr-o pătură sînt un atom de sulf la 2,44 Å și doi atomi de sulf la 2,75 Å. Între pături există legături Sb—S mai slabe, la distanța 3,11 Å, care determniă clivajul compusului. Antimoniul în acest compus se găsește într-un gol piramidal, iar cuprul într-un gol tetraedric, ambele goluri fiind formate de atomii de sulf.

14.6. Oxocompuși cu structură stratificată

Gipsul ($CaSo_4 \cdot 5H_2O$) posedă o structură stratificată (fig. 14.8) în care legăturile dintre două straturi sînt determinate numai de legăturile de hidrogen între moleculele de apă și oxoionii respectivi. Cînd gipsul clivează, acele legături de hidrogen se rup. Această structură determinată de legăturile de hidrogen este în acord cu anizotropia dilatării termice, care este mult mai mare pe o direcție perpendiculară pe plan decît paralelă cu straturile respective.

Se cunoaște un număr mare de silicați cu structură bidimensională: *apofilitul* — KCa_4 (F) $(Si_2O_5)_4$. $8H_2O$, *caolinitul* — $Al_2(OH)_4$ (Si_2O_5), *talcul* — $Mg_2(HO)_2$ $(Si_2O_5)_2$, *pirofilitul* — $Al_2(OH)_2$ $(Si_2O_5)_2$ *montmorillonitul* — $Al_2(OH)_2$ $(Si_2O_5)_2$, *muscovitul* — $KAl_2(OH, F)_2$ $(AlSi_3O_{10})$, *biotitul* — $K(Mg, Fe)_2$ $(OH, F)_2$ $(AlSi_3O_{10})$ etc.

Talcul (steatitul) este un silicat de magneziu hidratat cu formula $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$. În structura talcului se observă tetraedri SiO_4 și octaedri $MgO_4(OH)_2$. Tetraedrii (SiO_4) se leagă între ei prin trei punți de

oxigen, formînd cicluri de cîte șase (fig. 14.9). Bazele tetraedrilor formează un plan, de unde rezultă o structură stratificată. Vîrful liber al tetraedrilor este comun cu vîrful octaedrilor. Ionii O^{2-}, Si^{4+}, Mg^{2+}, OH^- sînt așezați fiecare în cîte un strat paralel cu straturile formate de ceilalți atomi. Două straturi de tetraedri și unul de octaedri formează un

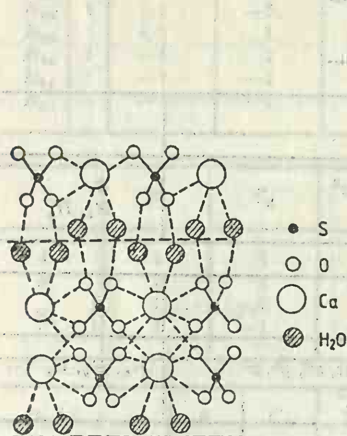


Fig. 14.8 Rețeaua $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

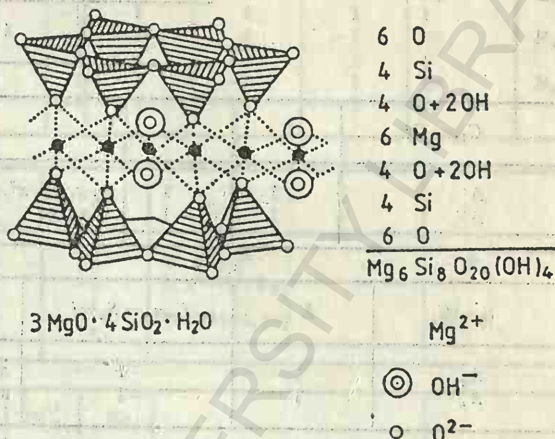


Fig. 14.9. Rețeaua talcului.

pachet de straturi. Pachetele de straturi se leagă între ele prin forțe van der Waals. Din aceasta rezultă clivajul foarte pronunțat al talcului [4].

Piroxenii și *anfibolii* formează clasa inosilicaților care prezintă *clivaj fibros*. Piroxenii formează lanțuri infinite simple $(SiO_3)_n^{2-}$ pe cînd anfibolii formează lanțuri infinite duble $(Si_4O_{11})_n^{6-}$. Structura în lanțuri infinite explică acest clivaj fibros [5].

Bibliografie

1. SOLACOLU S.; *Chimia fizică a silicaților tehnici.* Ed. Tehnică 1968
2. RACHINGER W. A.; *Acta Met.*, **4**, 647 (1957)
3. LAWLEY A.; *Mechanical Properties — Plastic Behawier in Intermetallic Compounds, J. H.* Westbrook, Ed. Wiley, New York 1967
4. CROFT R. C.; *Quart. Revs.* (London) **14**, 1 (1960)
5. MEIER W. M.; *Z. Krist.*, **115**, 431 (1961)

Tabel cu caracterele reprezentărilor ireductibile ale grupurilor punctuale

C_1	E
A	1

$C_{1h}=C_s$	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, xy, x^2, y^2, z^2	R_z
A''	1	−1	z, xz, yz	R_x, R_y

$S_2=C_i$	E	$C_2\sigma_h=S_2=i$		
A_g	1	1	xy, xz, x^2, y^2, z^2	R_x, R_y, R_z
A_u	1	−1	x, y, z	

C_2	E	C_2		
A	1	1	z, xy, x^2, y^2, z^2	R_z
B	1	−1	x, y, xz, yz	R_x, R_y

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_{v(xz)}$	$\sigma'_{v(yz)}$		
A_1	1	1	1	1	z, x^2, y^2, z^2	
A_2	1	1	−1	−1	xy	R_z
B_1	1	−1	1	−1	x, xz	R_y
B_2	1	−1	−1	1	y, yz	R_x

C_{2h}	E	C_2	σ_h	i		
A_g	1	1	1	1	xy, x^2, y^2, z^2	R_z
A_u	1	1	−1	−1	z	
B_g	1	−1	−1	1	xz, yz	R_x, R_y
B_u	1	−1	1	−1	x, y	

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A_1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2	
B_1	1	1	−1	−1	z, xy	R_z
B_2	1	−1	1	−1	y, xz	R_y
B_3	1	−1	−1	1	x, yz	R_x

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma_h(xy)$	$\sigma_h(xz)$	$\sigma_h(yz)$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2	
A_{1u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	xy	R_z
B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	xz	R_y
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	y	
B_{3g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	yz	R_x
B_{3u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	x	

S_4	E	C_2	S_4	S_4^3		
A	1	1	1	1	z^2, x^2+y^2	R_z
B	1	1	−1	−1	z, x^2-y^2, xy	
E {	1	−1	i	−i	$(x, y)\ (xz, yz)$	R_x, R_y
	1	−1	−i	i		

$D_{2d}(S_{4v})$	E	C_2	$2S_4$	$2C_2'$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z^2, x^2+y^2	
A_2	1	1	1	−1	−1		R_z
B_1	1	1	−1	1	−1	x^2-y^2	
B_2	1	1	−1	−1	1	z, xy	
E	2	−2	0	0	0	$(x, y), (xz, yz)$	R_x, R_y

C_3	E	C_3	C_3^2			
A	1	1	1	z, z^2, x^2+y^2	R_z	$\omega=\exp\dfrac{2\pi i}{3}$
E {	1	ω	ω^2	$(x, y)(xz, yz)$	R_x, R_y	
	1	ω^2	ω	(x^2-y^2, xy)		

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z, z^2, x^2+y^2	
A_2	1	1	−1		R_z
E	2	−1	0	$(x, y), (xz, yz, x^2-y^2, xy)$	R_x, R_y

C_{3h}	E	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	$C_3^2\sigma_h=S_3^5$			
A'	1	1	1	1	1	1	z^2, x^2+y^2	R_z	
A''	1	1	1	−1	−1	−1	z		
E' {	1	ω	ω^2	1	ω	ω^2	(x, y)		$\omega=\exp\dfrac{2\pi i}{3}$
	1	ω^2	ω	1	ω^2	ω	(x^2-y^2, xy)		
E'' {	1	ω	ω^2	−1	$-\omega$	$-\omega^2$			
	1	ω^2	ω	1	$-\omega^2$	$-\omega$	(xz, yz)	R_x, R_y	

D_3	E	$2C_3$	$3C_2'$		
A_1	1	1	1	z^2, x^2+y^2	
A_2	1	1	-1	z	R_z
E	2	-1	0	$(xz, yz), (x, y)$ (x^2-y^2, xy)	R_x, R_y

D_{3h}	E	σ	$2C_3$	$2S_3$	$3C_2'$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1	z^2, x^2+y^2	
A_1''	1	-1	1	-1	1	-1		
A_2'	1	1	1	1	-1	-1		R_z
A_2''	1	-1	1	-1	-1	1	z	
E'	2	2	-1	-1	0	0	$(x, y), (xy, x^2-y^2)$	
E''	2	-2	-1	1	0	0	(xz, yz)	R_x, R_y

S_6	E	C_3	C_3^2	i	S_6	S_6^5		
A_g	1	1	1	1	1	1	z^2, x^2+y^2	R_z
A_u	1	1	1	-1	-1	-1		
E_g	1	ω	ω^2	1	ω^2	ω	$(xz, yz), (x^2-y^2, xy)$	R_x, R_y
	1	ω^2	ω	1	ω	ω^2		
E_u	1	ω	ω^2	-1	$-\omega^2$	$-\omega$	(x, y)	
	1	ω^2	ω	-1	$-\omega$	$-\omega^2$		

$$\omega = \exp \frac{2\pi i}{3}$$

$D_{3d}(S_{6v})$	E	$2C_3$	$3C_2'$	i	$2S_6$	σ_d		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	z^2, x^2+y^2	
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1		
A_{2g}	1	.	-1	1	1	-1		R_z
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E_g	2	-1	0	2	-1	0	$(x^2-y^2, xy), (xz, yz)$	R_x, R_y
E_u	2	-1	0	-2	1	0	(xy)	

C_4	E	C_2	C_4	C_4^3		
A	1	1	1	1	z, z^2, x^2+y^2	R_z
B	1	1	-1	1	xy, x^2-y^2	
E	1	-1	i	$-i$	(xz, yz)	(R_x, R_y)
	1	-1	$-i$	i	(x, y)	

C_{4v}	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_v'(2\sigma_d)$		
A_1	1	1	1	1	1	z, z^2, x^2+y^2	
A_2	1	1	1	−1	−1		R_z
B_1	1	1	−1	1	−1	x^2-y^2	
B_2	1	1	−1	−1	1	xy	
E	2	−2	0	0	0	$(x, y), (xz, yz)$	R_x, R_y

C_{4h}	E	C_2	C_4	C_4^2	i	σ_h	S_4^3	S_4		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	z^2, x^2+y^2	R_z
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	z	
B_g	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	xy, x^2-y^2	
B_u	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1		
E_g {	1	−1	i	$-i$	1	−1	i	$-i$	} (xz, yz)	(R_x, R_y)
	1	−1	$-i$	i	1	−1	$-i$	i		
E_u {	1	−1	i	$-i$	−1	1	$-i$	i	} (x, y)	
	1	−1	$-i$	i	−1	1	i	$-i$		

D_4	E	C_2	$2C_4$	$2C_2'$	$2C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	z^2, x^2+y^2	
A_2	1	1	1	−1	−1	z	R_z
B_1	1	1	−1	1	−1	x^2-y^2	
B_2	1	1	−1	−1	1	xy	
E	2	−2	0	0	0	(x, y) (xz, yz)	(R_x, R_y)

D_{4h}	E	C_2	$2C_4$	$2C_2'$	$2C_2''$	i	σ_h	$2S_4$	$2\sigma_v= =2iC_2'$	$2\sigma_v'= =2iC_2''$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	z^2, x^2+y^2	
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1		R_z
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1g}	1	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	x^2-y^2	
B_{1u}	1	1	−1	1	−1	−1	−1	1	−1	1		
B_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	1	xy	
B_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1	1	−1		
E_g	2	−2	0	0	0	2	−2	0	0	0	(xz, yz)	(R_x, R_y)
E_u	2	−2	0	0	0	−2	2	0	0	0	(x, y)	

S_8	E	S_8	C_4	S_8^3	C_2	S_8^5	C_4^3	S_8^7		
A	1	1	1	1	1	1	1	1	$z^2,\ x^2+y^2$	R_z
B	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	z	
E_1	1	ω	ω^2	ω^3	-1	ω^5	ω^6	ω^7	(x, y)	(R_x, R_y)
	1	ω^7	ω^6	ω^5	-1	ω^3	ω^2	ω		
E_2	1	ω^2	-1	ω^6	1	ω^2	-1	ω^6	(x^2-y^2, xy)	
	1	ω^6	-1	ω^2	1	ω^6	-1	ω^2		$\omega=\exp\dfrac{2\pi i}{8}$
E_3	1	ω^3	ω^6	ω	-1	ω^7	ω^2	ω^5	(xz, yz)	
	1	ω^5	ω^2	ω^7	-1	ω	ω^6	ω^3		

$D_{4d}(S_{8v})$	E	C_2	$2C_4$	$2S_8$	$2S_8^3$	$4C_2'$	$4\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	$z^2,\ x^2+y^2$	
A_2	1	1	1	1	1	-1	-1		R_z
B_1	1	1	1	-1	-1	1	-1		
B_2	1	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E_1	2	-2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	(x, y)	
E_2	2	2	-2	0	0	0	0	(x^2-y^2, xy)	
E_3	2	-2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	(xz, yz)	R_x, R_y

C_5	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4		
A	1	1	1	1	1	$z,\ x^2+y^2,\ z^2$	R_z
E_1	1	ω	ω^2	ω^3	ω^4	$(x, y),\ (xz, yz)$	(R_x, R_y)
	1	ω^4	ω^3	ω^2	ω		
E_2	1	ω^2	ω^4	ω	ω^3	(x^2-y^2, xy)	
	1	ω^3	ω	ω^4	ω^2		

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$		
A_1	1	1	1	1	$z,\ z^2,\ x^2+y^2$	
A_2	1	1	1	-1		R_z
E_1	2	2 cos 78°	2 cos 144°	0	$(x, y),\ (xz, yz)$	(R_x, R_y)
E_2	2	2 cos 144°	2 cos 288°	0	(x^2-y^2, xy)	

C_{5h}	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	σ_h	S_5	$\sigma_h C_5^2=S_5^7$	S_5^3	$\sigma_h C_5^4=S_5^9$		
A'	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$z^2,\ x^2+y^2$	R_z
A''	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	z	
E_1'	1	ω	ω^2	ω^3	ω^4	1	ω	ω^2	ω^3	ω^4	(x, y)	
	1	ω^4	ω^3	ω^2	ω	1	ω^4	ω^3	ω^2	ω		
E_1''	1	ω	ω^2	ω^3	ω^4	-1	$-\omega$	$-\omega^2$	$-\omega^3$	$-\omega^4$	(xz, yz)	$R_x,\ R_y$
	1	ω^4	ω^3	ω^2	ω	-1	$-\omega^4$	$-\omega^3$	$-\omega^2$	$-\omega$		
E_2'	1	ω^2	ω^4	ω	ω^3	1	ω^2	ω^4	ω	ω^3	(x^2, y^2, xy)	
	1	ω^3	ω	ω^4	ω^2	1	ω^3	ω	ω^4	ω^2		
E_2''	1	ω^2	ω^4	ω	ω^3	-1	$-\omega^2$	$-\omega^4$	$-\omega$	$-\omega^3$		$\omega=\exp\dfrac{2\pi i}{5}$
	1	ω^3	ω	ω^4	ω^2	-1	$-\omega^3$	$-\omega$	$-\omega^4$	$-\omega^2$		

D_5	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2'$		
A_1	1	1	1	1	$z^2,\ x^2+y^2$	
A_2	1	1	1	−1	z	R_z
E_1	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	(x, y) (xz, yz)	(R_x, R_y)
E_2	2	2 cos 144°	2 cos 288°	0	(x^2-y^2, xy)	

D_{5h}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2'$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1	z^2, x^2+y^2	
A_1''	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
A_2'	1	1	1	−1	1	1	1	−1		R_z
A_2''	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	z	
E_1'	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	(x, y)	
E_1''	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	−2	−2 cos 72°	−2 cos 144°	0	(xz, yz)	R_x, R_y
E_2'	2	2 cos 144°	2 cos 288°	0	2	2 cos 144°	2 cos 288°	0	(x^2-y^2, xy)	
E_2''	2	2 cos 144°	2 cos 288°	0	−2	−2 cos 144°	−2 cos 288°	0		

S_{10}	E	S_{10}	C_5	S_{10}^3	C_5^2	$i=(S_{10}^5)$	C_5^3	S_{10}^7	C_5^4	S_{10}^9		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$z^2,\ x^2+y^2$	R_z
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	z	
E_{1g}	1	ω^3	ω	ω^4	ω^3	1	ω^3	ω	ω^4	ω^2	$(xz,\ yz)$	$(R_x,\ R_y)$
	1	ω^2	ω^4	ω	ω^3	1	ω^3	ω^4	ω	ω^3		
E_{1u}	1	$-\omega^3$	ω	$-\omega^4$	ω^2	−1	ω^3	$-\omega$	ω^4	$-\omega^2$	$(x,\ y)$	
	1	$-\omega^2$	ω^4	$-\omega$	ω^3	−1	ω^3	$-\omega^4$	ω	$-\omega^3$		
E_{2g}	1	ω	ω^2	ω^3	ω^4	1	ω	ω^2	ω^3	ω^4	$(x^2-y^2,\ xy)$	
	1	ω^4	ω^3	ω^2	ω	1	ω^4	ω^3	ω^3	ω		
E_{2u}	1	$-\omega$	ω^2	$-\omega^3$	ω^4	−1	ω	$-\omega^2$	ω^3	$-\omega^4$		
	1	$-\omega^4$	ω^3	$-\omega^2$	ω	−1	ω^4	$-\omega^3$	ω^2	$-\omega$		

$$\omega = \exp\frac{2\pi i}{5}$$

D_{5d} (S_{10v})	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	i	$2S_{10}$	$2S_{10}^3$	$5\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	z^2, x^2+y^2	
A_{1u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
A_{2g}	1	1	1	−1	1	1	1	−1		R_z
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	z	
E_{1g}	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0	(xz, yz)	(R_x, R_y)
E_{1u}	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	−2	−2 cos 144°	−2 cos 72°	0	(x, y)	
E_{2g}	2	2 cos 144°	2 cos 288°	0	2	2 cos 288°	2 cos 144°	0	(x^2-y^2, xy)	
E_{2u}	2	2 cos 144°	2 cos 288°	0	−2	−2 cos 288°	−2 cos 144°	0		

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5		
A	1	1	1	1	1	1	$z,\ z^2,\ x^2-y^2$	R_z
B	1	−1	1	−1	1	−1		
E_1 {	1	ω	ω^2	−1	ω^4	ω^5	(x, y)	$(R_x,\ R_y)$
	1	ω^5	ω^4	−1	ω^2	ω	(xz, yz)	
E_2 {	1	ω^2	ω^4	1	ω^2	ω^4	$(x^2-y^2,\ xy)$	
	1	ω^4	ω^2	1	ω^4	ω^2		

C_{6v}	E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3\sigma_v$	$3\sigma_v'$		
A_1	1	1	1	1	1	1	$z,\ z^2,\ x^2+y^2$	
A_2	1	1	1	1	−1	−1		R_z
B_1	1	−1	1	−1	−1	1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1		
E_1	2	−2	−1	1	0	0	$(x, y)\ (xz, yz)$	$(R_x,\ R_y)$
E_2	2	2	−1	−1	0	0	(x^2-y^2, xy)	

C_{6h}	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	σ_h	S_6	S_3	i	S_3^5	S_6^5		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$z^2,\ x^2+y^2$	R_z
A_u	1	1	1	1	1	1	−1	1	−1	1	−1	−1	z	
B_g	1	−1	1	−1	1	−1	−1	−1	1	−1	1	−1		
B_u	1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1	−1	−1	1		
E_{1g} {	1	ω	ω^2	−1	ω^4	ω^5	−1	ω^5	ω^4	1	ω^2	ω	(xz, yz)	(R_x, R_y)
	1	ω^5	ω^4	−1	ω^2	ω	−1	ω	ω^2	1	ω^4	ω^5		
E_{1u} {	1	ω	ω^2	−1	ω^4	ω^5	1	$-\omega^5$	$-\omega^4$	−1	$-\omega^2$	$-\omega$	(x, y)	
	1	ω^5	ω^4	−1	ω^2	ω	1	$-\omega$	$-\omega^2$	−1	$-\omega^4$	$-\omega^5$		
E_{2g} {	1	ω^2	ω^4	1	ω^2	ω^4	1	ω^4	ω^2	1	ω^4	ω^2	(x^2-y^2, xy)	
	1	ω^4	ω^2	1	ω^4	ω^2	1	ω^2	ω^4	1	ω^2	ω^4		
E_{2u} {	1	ω^2	ω^4	1	ω^2	ω^4	−1	$-\omega^4$	$-\omega^2$	−1	$-\omega^4$	$-\omega^2$		
	1	ω^4	ω^2	1	ω^4	ω^2	−1	$-\omega^2$	$-\omega^4$	−1	$-\omega^2$	$-\omega^4$		

$$\omega = \exp\frac{2\pi i}{6}$$

D_6	E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3C_2'$	$3C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	1	$x^2,\ x^2+y^2$	
A_2	1	1	1	1	−1	−1	z	R_z
B_1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	−1	1		
E_1	2	−2	−1	1	0	0	$(x, y)\ (xz, yz)$	(R_x, R_y)
E_2	2	2	−1	−1	0	0	(x^2-y^2, xy)	

D_{6h}	E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3C_2'$	$3C_2''$	i	σ_h	$2S_6$	$2S_3$	$3\sigma_v=(iC_2')$	$3\sigma_v'=(iC_2'')$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$z^2,\ x^2+y^2$	
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2g}	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1		R_z
A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_{1u}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1		
B_{2g}	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
E_{1g}	2	−2	−1	1	0	0	2	−2	−1	1	0	0	(xz, yz)	(R_x, R_y)
E_{1u}	2	−2	−1	1	0	0	−2	2	1	−1	0	0	(x, y)	
E_{2g}	2	2	−1	−1	0	0	2	2	−1	−1	0	0	(x^2-y^2, xy)	
E_{2u}	2	2	−1	−1	0	0	−2	−2	1	1	0	0		

S_{12}	E	S_{12}	C_6	S_4	C_3	S_{12}^5	C_2	S_{12}^7	C_3^2	S_4^3	C_6^5	S_{12}^{11}		
A	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	z^2, x^2+y^2	R_z
B	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	z	
E_1 {	1	ω	ω^2	ω^3	ω^4	ω^5	−1	ω^7	ω^8	ω^9	ω^{10}	ω^{11}	(x, y)	
	1	ω^{11}	ω^{10}	ω^9	ω^8	ω^7	−1	ω^5	ω^4	ω^3	ω^2	ω		
E_2 {	1	ω^2	ω^4	−1	ω^8	ω^{10}	1	ω^2	ω^4	−1	ω^8	ω^{10}	(x^2-y^2, xy)	
	1	ω^{10}	ω^8	−1	ω^4	ω^2	1	ω^{10}	ω^8	−1	ω^4	ω^2		
E_3 {	1	ω^3	−1	ω^9	1	ω^3	−1	ω^9	1	ω^3	−1	ω^9		
	1	ω^9	−1	ω^3	1	ω^9	−1	ω^3	1	ω^9	−1	ω^3		
E_4 {	1	ω^4	ω^8	1	ω^4	ω^8	1	ω^4	ω^8	1	ω^4	ω^8		$\omega=\exp\frac{2\pi i}{12}$
	1	ω^8	ω^4	1	ω^8	ω^4	1	ω^8	ω^4	1	ω^8	ω^4		
E_5 {	1	ω^5	ω^{10}	ω^3	ω^8	ω	−1	ω^{11}	ω^4	ω^9	ω^2	ω^7		
	1	ω^7	ω^2	ω^9	ω^4	ω^{11}	−1	ω	ω^2	ω^3	ω^{10}	ω^5	(xz, yz)	(R_x, R_y)

D_{6d} (S_{12v})	E	$2S_{12}$	$2C_6$	$2S_4$	$2C_3$	$2S_{12}^5$	C_2	$6C_2'$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$z^2,\ x^2+y^2$	
A_2	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1		R_z
B_1	1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{3}$	1	0	−1	$-\sqrt{3}$	−2	0	0	(x, y)	
E_2	2	1	−1	−2	−1	1	2	0	0	$(x^2-y^2,\ xy)$	
E_3	2	0	−2	0	2	0	−2	0	0		
E_4	2	−1	−1	2	−1	−1	2	0	0		
E_5	2	$-\sqrt{3}$	1	0	−1	$\sqrt{3}$	−2	0	0	(xz, yz)	$R_x,\ R_y$

C_∞	E	$\overrightarrow{C_x}$	$\overleftarrow{C_x}$		
$A(\Sigma)$	1	1	1	$z,\ z^2,\ x^2+y^2$	R_z
$E_1(\Pi)$ {	1	ω	ω^{-1}	$(x, y), (xy, yz)$	(R_x, R_y)
	1	ω^{-1}	ω		
$E_2(\Delta)$ {	1	ω^2	ω^{-2}	$(x^2-y^2,\ xy)$	
	1	ω^{-2}	ω^2		
⋮					
E_k	1	ω^k	ω^{-k}		
	1	ω^{-k}	ω^k		
⋮				$x=\frac{2\pi}{0}$;	$\omega=\exp\frac{2\pi i}{\theta}$

$C_{\infty v}$	E		σ_v		
$A_1(\Sigma^+)$	1	1	1	$z,\ z^2,\ x^2+y^2$	
$A_2(\Sigma^-)$	1	1	-1		R_z
$E_1(\Pi)$	2	$2\cos\theta$	0	$(x, y),\ (xz, yz)$	(R_x, R_y)
$E_2(\Delta)$	2	$2\cos 2\theta$	0	$(x^2-y^2,\ xy)$	
$\vdots$	$\vdots$				
E_k	2	$2\cos k\theta$	0		
$\vdots$	$\vdots$				

$x=\frac{2\pi}{\theta}$

D_∞	E	$2C_x$	C_2'		
$A_1(\Sigma^+)$	1	1	1	$z^2,\ x^2+y^2$	
$A_2(\Sigma^-)$	1	1	-1	z	R_z
$E_1(\Pi)$	2	$2\cos\theta$	0	$(x, y),\ (xz, yz)$	(R_x, R_y)
$E_2(\Delta)$	2	$2\cos 2\theta$	0	$(x^2-y^2,\ xy)$	
$\vdots$		$\vdots$			
E_k	2	$2\cos k\theta$	0		
$\vdots$		$\vdots$			

$x=\frac{2\pi}{\theta}$

$D_{\infty h}$	E	$2C_x$	$\infty C_2'$	i	$2iC_x$	(σ_h)	$\infty\sigma_v$		
$A_{1g}(\Sigma_g^+)$	1	1	1	1	1	1	1	$z^2,\ x^2+y^2$	
$A_{1u}(\Sigma_u^-)$	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
$A_{2g}(\Sigma_g^-)$	1	1	-1	1	1	1	-1		R_z
$A_{2u}(\Sigma_u^+)$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	z	
$E_{1g}(\Pi_g)$	2	$2\cos\theta$	0	2	$2\cos\theta$	-2	0	(xz, yz)	(R_x, R_y)
$E_{1u}(\Pi_u)$	2	$2\cos\theta$	0	-2	$-2\cos\theta$	2	0	(x, y)	
$E_{2g}(\Delta_g)$	2	$2\cos 2\theta$	0	2	$2\cos 2\theta$	2	0	(x^2-y^2, xy)	
$E_{2u}(\Delta_u)$	2	$2\cos 2\theta$	0	-2	$2\cos 2\theta$	-2	0		
$\vdots$						$\vdots$			
E_{kg}	2	$2\cos k\theta$	0	2	$2\cos k\theta$	$2(-1)^k$	0		
E_{ku}	2	$2\cos k\theta$	0	-2	$-2\cos k\theta$	$2(-1)^{k+1}$	0		
$\vdots$						$\vdots$			

$x=\frac{2\pi}{\theta}$, σ_h este un caz special al $2iC_x$, $x=2$

T	E	$3C_2$	$4C_3$	$4C_3^2$		
A	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$	
E {	1	1	ω	ω^2	$(x^2-y^2),\ (2z^2-x^2+y^2)$	
	1	1	ω^2	ω		
T	3	-1	0	0	$(x, y, z),\ (xy, xz, yz)$	$R_x,\ R_y,\ R_z$

$\omega=\exp\frac{2\pi i}{3}$

S_{10}	E	S_{10}	C_5	$(S_{10})^3$	$(C_5)^2$	$(S_{10})^5$	$(C_5)^3$	$(S_{10})^7$	(C_5^4)	$(S_{10})^9$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	z^2, x^2+y^2	R_z
A_u	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	z	
E_{1g} {	1	ω^3	ω	ω^4	ω^2	1	ω^3	ω	ω^4	ω^2	(xz, yz)	(R_x, R_y)
	1	ω^2	ω^4	ω	ω^3	1	ω^2	ω^4	ω	ω^3		
E_{1u} {	1	$-\omega^3$	ω	$-\omega^4$	ω^2	−1	ω^3	$-\omega$	ω^4	$-\omega^2$	(x, y)	
	1	$-\omega^2$	ω^4	$-\omega$	ω^3	−1	ω^2	$-\omega^4$	ω	$-\omega^3$		
E_{2g} {	1	ω	ω^2	ω^3	ω^4	1	ω	ω^2	ω^3	ω^4	(x^2-y^2, xy)	
	1	ω^4	ω^3	ω^2	ω	1	ω^4	ω^3	ω^2	ω		
E_{2u} {	1	$-\omega$	ω^2	$-\omega^3$	ω^4	−1	ω	$-\omega^2$	ω^3	$-\omega^4$		
	1	$-\omega^4$	ω^3	$-\omega^2$	ω	−1	ω^4	$-\omega^3$	ω^2	$-\omega$		

$D_5(S_{10v})$	E	$2C_5$	$2(C_5)^2$	$5C_2'$	i	$2S_{10}$	$2(S_{10})^3$	$5_{\sigma\alpha}$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	z^2, x^2+y^2	
A_{1u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
A_{2g}	1	1	1	−1	1	1	1	−1		R_z
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	z	
E_{1g}	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0	(xz, yz)	R_x, R_y
E_{1u}	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	−2	−2 cos 144°	−2 cos 72°	0	(x, y)	
E_{2g}	2	2 cos 144°	2 cos 288°	0	2	2 cos 288°	2 cos 144°	0	x^2-y^2 xy	
E_{2u}	2	2 cos 144°	2 cos 288°	0	2	−2 cos 288°	−2 cos 144°	0		

T_h	E	$3C_2$	$4C_3$	$4C_3^2$	i	$3\sigma_h(=iC_2)$	$4S_6$	$4S_6^5$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$	
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
E_g {	1	1	ω	ω^2	1	1	ω^2	ω	(x^2-y^2)	
	1	1	ω^2	ω	1	1	ω	ω^2	$(2z^2-x^2+y^2)$	
E_u {	1	1	ω	ω^2	−1	−1	$-\omega^2$	$-\omega$	$\omega=\exp\dfrac{2\pi i}{3}$	
	1	1	ω^2	ω	−1	−1	$-\omega$	$-\omega^2$		
T_g	3	−1	0	0	3	−1	0	0	(xy, xz, yz)	R_x, R_y, R_z
T_u	3	−1	0	0	−3	1	0	0	(x, y, z)	

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$		
A_1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$	
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0	$(x^2-y^2,\ 2z^2-(x^2+y^2))$	
T_1	3	0	−1	−1	1		R_x, R_y, R_z
T_2	3	0	−1	1	−1	(x, y, z) (xy, xz, yz)	

O	E	$8C_3$	$3C_2(=C_4^2)$	$6C_2'$	$6C_4$		
A_1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$	
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0	(x^2+y^2) $(2z^2-x^2+y^2)$	
T_1	3	0	−1	−1	1	(x, y, z)	R_x, R_y, R_z
T_2	3	0	−1	1	−1	(xy, xz, yz)	

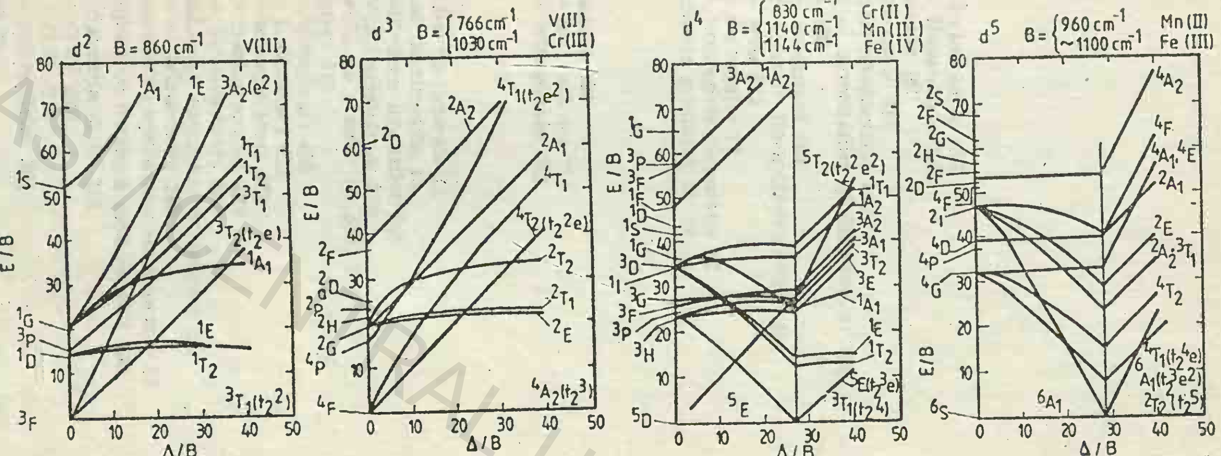
O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2'$	$6C_4$	i	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_v$	$6S_4$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$	
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1		
E_g	2	−1	2	0	0	2	−1	2	0	0	$(x^2-y^2,$ $2z^2-(x^2+y^2)$	
E_u	2	−1	2	0	0	−2	1	−2	0	0		
T_{1g}	3	0	−1	−1	1	3	0	−1	−1	1		R_x, R_y, R_z
T_{1u}	3	0	−1	−1	1	−3	0	1	1	−1	(x, y, z)	
T_{2g}	3	0	−1	1	−1	3	0	−1	1	−1	(xy, xz, yz)	
T_{2u}	3	0	−1	1	−1	−3	0	1	−1	1		

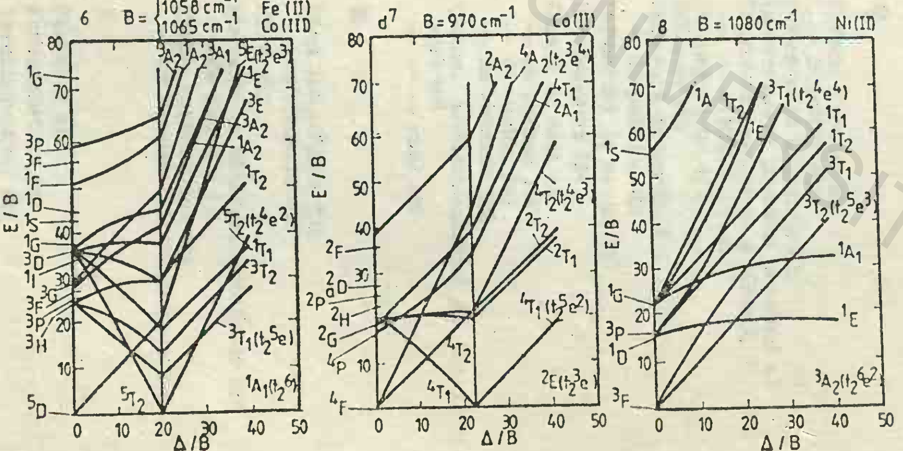
P	E	$15C_2$	$20C_3$	$12C_5$	$12C_5^2$		
A	1	1	1	1	1	$(x^2+y^2+z^2)$	
T_1	2	−1	0	m	n	(x, y, z)	R_x, R_y, R_z
T_2	3	−1	0	n	m		
U	4	1	1	−1	−1		
V	5	1	−1	0	0	(xy, xz, yz, x^2-y^2), $2z^2-(x^2+y^2)$	

$m=1+2\cos 72°=\frac{1}{2}(\sqrt{5}+1)=1{,}618$ $\quad$ $n=1+2\cos 144°=-\frac{1}{2}(\sqrt{5}-1)=-0{,}618$

$P_h\equiv P_i$	E	$15C_2$	$20C_3$	$12C_5$	$12C_5^2$	i	$15\sigma_h(=iC_2)$	$20S_6$	$12S_{10}^3$	$12S_{10}$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$(x^2+y^2+z^2)$	
A_u	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
T_{1g}	3	−1	0	m	n	3	−1	0	m	n		R_x, R_y R_z
T_{1u}	3	−1	0	m	n	−3	1	0	$-m$	$-n$	(x, y, z)	
T_{2g}	3	−1	0	n	m	3	−1	0	n	m		
T_{2u}	3	−1	0	n	m	−3	1	0	$-n$	$-m$		
U_g	4	0	1	−1	−1	4	0	1	−1	−1		
U_u	4	0	1	−1	−1	−4	0	−1	1	1		
V_g	5	1	−1	0	0	5	1	−1	0	0	(xy, xz, yz) x^2-y^2, $2z^2-(x^2+y^2)$	
V_u	5	1	−1	0	0	−5	−1	1	0	0		

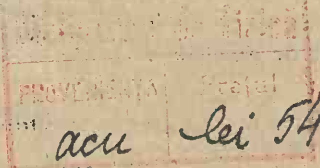
$m=1+2\cos 72°=\frac{1}{2}(\sqrt{5}+1)=1{,}618$ $\quad$ $n=1+\cos 144°=-\frac{1}{2}(\sqrt{5}-1)=-0{,}618$





Diagrame Tanabe-Sugano.

INDEX ALFABETIC


acu lei 54

Lei 54